Partiell hydrierte tri- und tetracyclische Verbindungen mit angularer Gruppe. trans-Equilenan sowie cis- und trans-17-Desoxo-equilenin-methyläther

von

Kasimir Ruchlak

aus Teresovka / Galizien

PARTIELL HYDRIERTE TRI- UND TETRACYCLISCHE VERBINDUNGEN MIT ANGULARER GRUPPE. trans-EQUILENAN SOWIE cis- UND trans-17-DESOXO-EQUILENIN-METHYLÄTHER

Inauguraldissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

K a s i m i r R u c h l a k
aus Teresovka/Galizien

Als Dissertation genehmigt
von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 1962

Dekan:	Universitätsprofessor Dr.H.Volz
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr.E.Buchta
Berichterstatter:	Universitätsprofessor Dr.G.Hesse

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt in der Zeit vom 21. April 1959 bis zum 28. Juli 1961 mit insgesamt 6 Monaten Unterbrechung (Semesterferien)

Herrn Prof. Dr. E. Buchta, meinem verehrten Lehrer, auf dessen Anregung diese Arbeit zurückgeht, danke ich für sein stets erwiesenes Interesse und für seine großzügige Unterstützung

Herrn Dipl. Chem. H. Schübel danke ich für die Hilfe bei der Diskussion des IR-Spektrums

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41536528_0143

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil — Seite

A. Einleitung 1

B. Tri- und tetracyclische Verbindungen mit angulärer Carbäthoxy- bzw. Hydroxymethylgruppe 7

C. Tri- und tetracyclische Verbindungen mit angulärer Methylgruppe. trans-Equilenan sowie cis- und trans-17-Desoxo-equilenin-methyläther 21

Experimenteller Teil

2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIIa) 37

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-2:3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen (XXXVIa) 37

4a-Hydroxymethyl-1a.1.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen (XXXVIIa) 38

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-9-methoxy-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen (XXXVIb) 39

4a-Hydroxymethyl-9-methoxy-1a.1.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen (XXXVIIb) 39

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-7-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIb) 40

2-Hydroxymethyl-7-methoxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIIb) 41

2-[ß-(m-Methoxy)-phenäthyl]-2-carbäthoxy-cyclopentanon-(1) (XLb) 41

Seite

$\Delta^{1(1')}$-2-Carbäthoxy-6-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIb) 42

$\Delta^{1(1')}$-6-Methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (LIIIb) . . 43

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-6-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIIb) 44

2-Hydroxymethyl-6-methoxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIVb) 44

6-Methoxy-1.2-cyclopenteno-naphthalin (LVb) . . 45

2-[ß-(m-Methoxy)-phenäthyl]-2-carbäthoxy-cyclohexanon-(1) (XIIb) 46

$\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-8a-carbäthoxy-6.7.8.8a.9.10-hexahydro-phenanthren (XIIIb) 46

$\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-6.7.8.8a.9.10-hexahydro-phenanthren-carbonsäure-(8a) (LIVb) 47

$\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-8a-hydroxymethyl-6.7.8.8a.9.10-hexahydro-phenanthren (XLIIIb) 48

2-Methoxy-8a-hydroxymethyl-5a.5.6.7.8.8a.9.10-octahydro-phenanthren (XLVb) 49

2-Methoxy-phenanthren (LVIb) 49

Pikrat von LVIb 50

$\Delta^{1(1')}$-1.2-Cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (LIIIa) 50

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIIa) 51

2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIVa) 51

Seite

$\Delta^{5(5a)}$-8a-Carbäthoxy-6.7.8.8a.9.1o-hexahydro-phenanthren (XIIIa) 52

$\Delta^{5(5a)}$-6.7.8.8a.9.1o-Hexahydro-phenanthren-carbonsäure-(8a) (LIVa) 53

$\Delta^{5(5a)}$-8a-Hydroxymethyl-6.7.8.8a.9.1o-hexahydro-phenanthren (XLIIIa) 53

8a-Hydroxymethyl-5a.5.6.7.8.8a.9.1o-octahydro-phenanthren (XLVa) 54

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-tosylat (XXVIIa) 54

14-Dehydro-equilenan (XXVa) 55

Pikrat von XXVa 56

trans-Equilenan (XVIa) 56

2-[ß-(Naphthyl-(1))-äthyl]-2-carbäthoxy-cyclo-pentanol-(1) (XXXa) 57

2-[ß-(Naphthyl-(1))-äthyl]-2-hydroxymethyl-cyclopentanol-(1) (XXXb) 58

$\Delta^{1(1')}$-2-Carbäthoxy-1'-brom-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (XXXIII) 58

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-7-methoxy-1.2-cyclo-penteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-tosylat (XXVIIb) 59

17-Desoxo-14-dehydro-equilenin-methyläther (XXVb) 60

trans-17-Desoxo-equilenin-methyläther (XVIb) . 61

cis-17-Desoxo-equilenin-methyläther (XVIc) . . 61

Seite

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen-tosylat (XXXVIIa) 62

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Methyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen (XXXVIIIa) 63

Pikrat von XXXVIIIa 63

4a-Methyl-1.1a.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen (XXXIXa) 64

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-9-methoxy-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen-tosylat (XXXVIIb) 64

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Methyl-9-methoxy-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen (XXXVIIIb) 65

Pikrat von XXXVIIIb 66

4a-Methyl-9-methoxy-1a.1.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen (XXXIXb) 66

$\Delta^{1(1')}$-2-Chlormethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (LII) 67

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-tosylat (XLVIa) 67

$\Delta^{1(1')}$-2-Methyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLVIIIa) 68

Pikrat des 1.2-Cyclopenteno-naphthalins 69

2-Methyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (La) 70

$\Delta^{4(4a)}$-1oa-Hydroxymethyl-1.2.3.9.1o.1oa-hexahydro-phenanthren-tosylat (XLVIIa) 70

$\Delta^{4(4a)}$-1oa-Methyl-1.2.3.9.1o.1oa-hexahydro-phenanthren (XLIXa) 71

Seite

1oa-Methyl-1.2.3.4.4a.9.1o.1oa-octahydro-phenanthren (LIa) 71

Phenanthren (LVIa) 72

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-6-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-tosylat (XLVIb) 72

$\Delta^{1(1')}$-2-Methyl-6-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLVIIIb) 73

2-Methyl-6-methoxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Lb) 73

$\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-8a-hydroxymethyl-6.7.8.8a.9.1o-hexahydro-phenanthren-tosylat (XLVIIb) 74

$\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-8a-methyl-6.7.8.8a.9.1o-hexahydro-phenanthren (XLIXb) 75

2-Methoxy-8a-methyl-5a.5.6.7.8.8a.9.1o-octahydro-phenanthren (LIb) 75

THEORETISCHER TEIL

A. Einleitung

Heute kann mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß der Krebs beim Menschen nicht allein durch exogene Faktoren hervorgerufen wird, sondern auch endogene Stoffe Ursache für die Entstehung von spontanen Tumoren sein können. Die grundlegenden Forschungen in dieser Richtung brachten als wichtige Entdeckung die chemische Verwandschaft zwischen den Steroiden und den cancerogenen Derivaten des 1.2-Benzanthracens [1]. Dieses Ergebnis veranlaßte J.W. COOK [2] zu der Frage, ob die chemisch möglichen Übergänge eines physiologisch wichtigen Steroids in ein Cancerogen auch in vivo stattfinden können. Die experimentelle Prüfung dieser Hypothese kann nach H. DANNENBERG [3] [4] auf folgende Weise geschehen:

---

1) J.W. Cook u. Mitarbb., Amer.J.Canc. 29, 219 (1937); 33, 50 (1938)

2) Polycyclic aromatic hydrocarbons: J. chem. Soc. [London] 1950, 1210

3) Zeitschr. für Krebsforschung, Bd.62, 217-229 (1957)

4) Dtsch. med. Wschr., 83. Jg., 1727 (1958)

1. durch Nachweis und Isolierung krebserzeugender Verbindungen vom Typ der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus Krebsgewebe bzw. Körperflüssigkeiten krebskranker Menschen. In dieser Richtung ausgeführte Versuche blieben bisher ergebnislos [5]

2. durch das Studium der Aromatisierung von Steroiden vor allem in vivo und in vitro

3. durch systematische Darstellung geeigneter Abwandlungsprodukte von Steroiden und deren Prüfung auf carcinogene Wirkung.

In einem Teil der vorliegenden Arbeit wird über einige Verbindungen berichtet, die für das Studium des 2. Weges als geeignet erscheinen. Die Beschreibung dieser Substanzen soll jedoch an anderer Stelle ausführlich geschehen.

Bevor auf die in vitro und in vivo möglichen Übergänge der Steroide in cancerogene Verbindungen näher eingegangen werden soll, sei kurz der wesentliche Unterschied dieser beiden Stoffklassen herausgestellt.

Während die Steroide weitgehend hydroaromatisch sind, haben die carcinogene Kohlenwasserstoffe aromatischen Charakter.

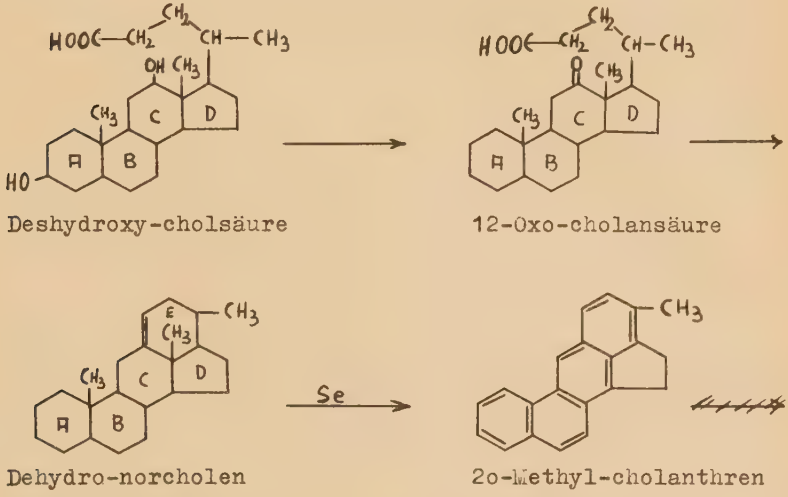
Bei der Aromatisierung von Steroidhormonen und ihren Umwandlungsprodukten, die sich von Oestran, Androstan und Pregnan ableiten, entstehen die aromatischen Kohlenwasserstoffe 1.2-Cyclopenteno-phenanthren,

---

5) A. Butenandt u. H. Dannenberg, Die Biochemie der Geschwülste. In Handbuch der allg. Pathologie, Bd.6, Teil 3. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956

Chrysen [6] und $\Delta^{2'}$ - bzw. $\Delta^{1'}$-1.2-Cyclopentadienophenanthren [7] bzw. deren Mono- und Dimethyl-Derivate. Dabei wurden einige Verbindungen mit cancerogenen Eigenschaften gefunden [8].

H. WIELAND und E. DANE [9] konnten in vitro die Deshydroxy-cholsäure über die 12-Oxo-cholansäure durch intramolekulare Perkin-Kondensation und anschließende Selen-Dehydrierung in das 2o-Methyl-cholanthren überführen.



Deshydroxy-cholsäure — 12-Oxo-cholansäure

Dehydro-norcholen — 2o-Methyl-cholanthren

Diesen Kohlenwasserstoff erhielten L.F. FIESER und

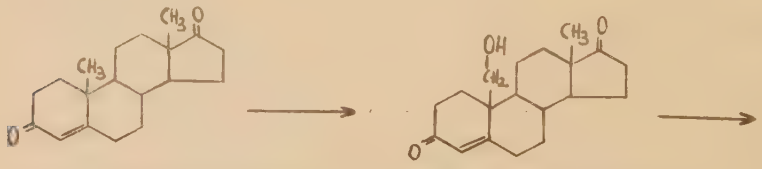
---

6) A. Butenandt, Chemiker Ztg. 74, 7 (1950)
7) H. Dannenberg, Liebigs Ann. Chem. 636, 74 (1960)
8) A. Butenandt u. H. Dannenberg,
Arch. Geschwulstforsch. 6,1(1953);
G.M. Badger, J.W. Cook u.a.
Proc. Roy. Soc. [London] 129 B, 439 (1940)
9) Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 219, 240 (1933)

M.S. NEWMAN [10] aus der leichter zugänglichen Cholsäure. Wie eine derartige Dehydrierung in vivo möglich sein könnte, soll jetzt erörtert werden.

Die Existenz natürlich vorkommender, partiell dehydrierter Steroide, wie Östradiol, Equilin und Equilenin deuten daraufhin, daß der Organismus in der Lage ist, eine zum mindestens teilweise Aromatisierung durchzuführen. Wie die Arbeiten von K. BERNHARD [11] zeigen, können gewisse Cyclohexanderivate vom Hunde glatt zu den entsprechenden Benzolderivaten dehydriert werden.

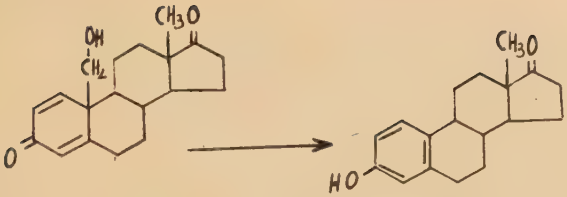
Beim Übergang eines Steroids in eine vollaromatische Verbindung in der Zelle ist es vor allem schwierig sich vorzustellen, wie die Eliminierung der beiden angularen Methylgruppen an C_{10} und C_{13} des Steranskelettes, die als Schutz gegen eine zu leichte Aromatisierung aufgefaßt werden können [12], vonstatten gehen soll. Man nimmt heute an, daß dieser Vorgang über mehrere Stufen mit Beteilung verschiedener Enzyme verläuft. Eine Aromatisierung des Ringes A wurde im Säugetierorganismus ermittelt und zwar führt er vom Δ^4-Androstendion-(3.17) zum Oestron über das 19-Hydroxy-androstendion-(3.17) als Zwischenprodukt.



Δ^4-Androstendion-(3.17) 19-Hydroxy-androstendion-(3.17)

---

10) J. Amer. chem. Soc. 57, 961 (1935)
11) Hoppe-Seylers physiol. chem. Z. 248, 256 (1937)
12) H. Dannenberg, Zeitschr. für Krebsforsch. 62, 224 (1957)



Oestron

Für diese Umwandlung sind mindestens 2 Enzyme notwendig, denn bei Bebrütungsansätzen von Placenta-, Ovar- oder Nebennierenrindengewebe mit Δ^4-Androstendion-(3.17) wird seine 19-Hydroxy-Verbindung gebildet, welche als solche isoliert werden konnte [13], und ferner die 19-Hydroxy-Verbindung in Oestron umgewandelt wird [14].

Eine vollständige Aromatisierung von Steroiden im Organismus ist nicht bekannt.

Wie chemische Versuche ergeben haben, läßt sich die Eliminierung der Hydroxymethylgruppe an C_{10} unter Einwirkung von verdünntem wäßrigem Alkali bei 19-Hydroxy- $\Delta^{1.4}$-dien-3-oxo-Verbindungen unter Abspaltung von Formaldehyd und Aromatisierung des Ringes A durchführen [15].

Bei dieser Art der partiellen Aromatisierung von Steroiden zu cancerogenen Kohlenwasserstoffen entstehen jedoch Verbindungen mit einer phenolischen Hydroxylgruppe an C_3. Krebserzeugende Stoffe ver-

---

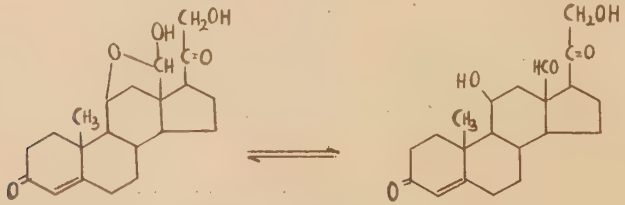
13) A.S. Meyer, Experentia (Basel) 11, 99 (1955)

14) A.S. Meyer: Conversion of 19-hydroxy- Δ^4-androstene-3.17-dione to estrone by endocrine tissue. Biochim et Biophysica Acta 17, 441 (1955)

15) R.P.A. Sneeden u.R.B. Turner: J. Amer. chem. Soc. 77, 130 (1955)

lieren jedoch ihre Aktivität durch Hydroxylierung. Eine enzymatische Aromatisierung von Steroiden, welche zu partiell aromatischen Steroiden ohne phenolische Hydroxylgruppe im Ring A führt, ist noch nicht bekannt. Wie H. DANNENBERG und C.H. DOERING [16] an Hand von Versuchen zeigten, läßt sich chemisch eine derartige Aromatisierung gut durch Reduktion von $\Delta^{1,4}$-3-Oxo-dien-Steroiden und anschließende Behandlung des sekundären Alkohols mit verdünnten Säuren durchführen. H. DANNENBERG ist der Ansicht, daß diese Reaktion im Organismus mittels Enzyme möglich ist.

Das schwierigste Problem für die Aromatisierung des Ringes C der Steroide in der Zelle ist die Eliminierung der Methylgruppe an C_{13}. Auch diese dürfte analog C_{10} oxydativ abgespalten werden. Daß ein oxydativer Angriff möglich ist, wird durch das Nebennierenrindenhormon deutlich gemacht, das bereits an Stelle der Methylgruppe an C_{13} eine Aldehydgruppe trägt. Auf enzymatischem Wege vermag der Säugetierorganismus in das Steroidgerüst Hydroxylgruppen einzuführen [17] und eine anschließende Aromatisierung der Ringe B und C sollte verhältnismäßig leicht vonstatten gehen.



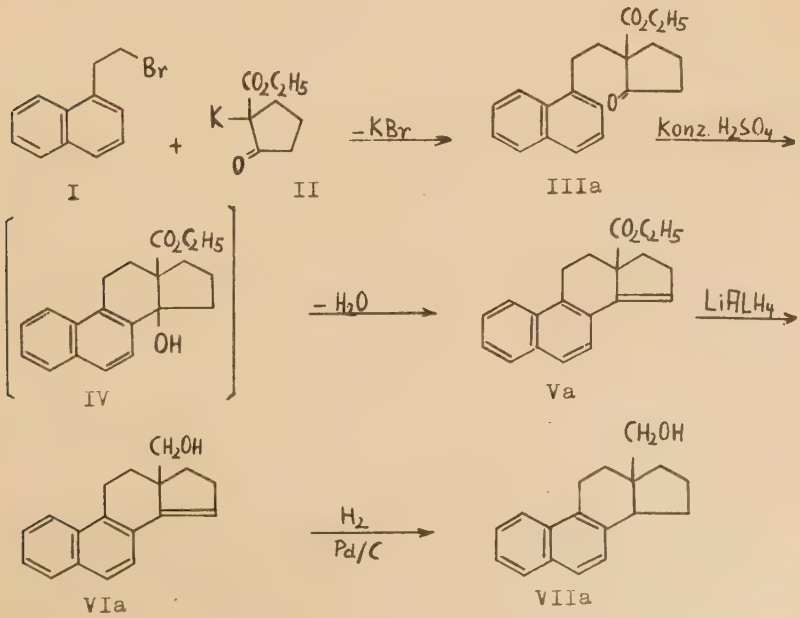
Aldosteron

16) Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 311, 84 (1958)

17) A. Wettstein und G. Anner:
Experientia (Basel) 10, 397 (1954)

B. Tri- und tetracyclische Verbindungen mit angulärer Carbäthoxy- bzw. Hydroxymethylgruppe

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit berichten wir über eine Reihe neuer Verbindungen, die als Modellsubstanzen für biologische Aromatisierungen als besonders geeignet erscheinen. Es handelt sich um tetra- und tricyclische Verbindungen mit einer angularen Hydroxymethylgruppe. Als Ausgangsmaterial dienen jeweils der Cyclopentanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester (II) und der Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester, die mit ß-[Naphthyl-(1)]-äthylbromid (I), ß-[6-Methoxy-naphthyl-(1)]-äthylbromid, ß-Phenäthylbromid und ß-(m-Methoxy)-phenäthylbromid kondensiert werden. Der Reaktionsablauf, der für alle Endprodukte der gleiche ist, wird am Beispiel des 2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydrophenanthren (VIIa) aufgezeigt:



Beim Ringschluß von IIIa mit konz. Schwefelsäure bzw. wasserfreier Flußsäure unter Tiefkühlung wird der ungesättigte Ester Va erhalten. Das Zwischenprodukt IV kann nicht gefaßt werden. G. ANNER und K. MIESCHER [18] hingegen gelang es, bei der Totalsynthese der beiden racemischen Bisdehydro-doisynolsäuren beim Ringschluß des Oxoesters VIII mit 80-proz. Schwefelsäure das primäre Kondensationsprodukt, den ß-Hydroxy-ester IX, in guter Ausbeute zu isolieren. Die Verfasser bemerken hierzu, daß ihres Wissens die Isolierung ähnlicher primärer Cyclisationsprodukte bisher in der Literatur nicht beschrieben wurden. (Zeichnung siehe Seite 20).

Der ungesättigte Ester Va wird mit $LiAlH_4$ in Äther zum Alkohol VIa reduziert und mit 30-proz. Pd/C in absol. Äthanol zum Alkohol VIIa hydriert.

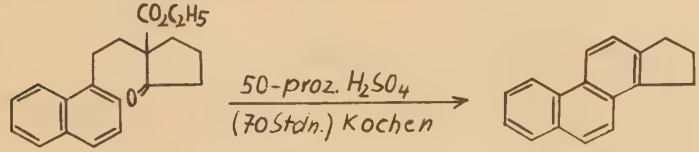
2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIIa)

Bereits im Jahre 1952 versuchten E. BUCHTA und H.BAYER [19] eine Synthese des 14-Dehydro-equilenans (XXVa), die wir im Rahmen der Diplomarbeit einige Jahre später durchführten [20] [21], brachen die Versuche aus zeitlichen Gründen jedoch beim $\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIa) ab. Sie gingen von dem von G.A.R. KON [22] durch Kondensation von ß-[Naphthyl-(1)]-äthylbromid mit der Kaliumverbindung des Cyclopentanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthyl-esters

---

18) Helv. chim. Acta 29, 586 (1946)
19) Dissertation H. Bayer, Universität Erlangen 1952
20) K. Ruchlak Diplomarbeit, Universität Erlangen 1960
21) E. Buchta, H. Bayer u. K. Ruchlak, Chem.Ber.93, 1345 (1960)
22) J. chem. Soc. [London] 1933, 1081

erhaltenen 2-[ß-Naphthyl-(1)-äthyl]-2-carbäthoxy-cyclopentanon-(1) (IIIa) aus. Wenn man durch mehrtägiges Kochen mit 50-proz. Schwefelsäure cyclisiert, entsteht in einem Arbeitsgang durch Ketonspaltung, Dehydratisierung und Dehydrierung das 1.2-Cyclopenteno-phenanthren (XI) wie L. RUZICKA, L. EHMANN, M.W. GOLDBERG u. H. HÖSLI [23] fanden.



III XI

Durch Arbeiten unter milden Bedingungen, wie sie von G. ANNER und K. MIESCHER [18] bei der Synthese der Bisdehydro-doisynolsäure angewendet wurden, erhielten E. BUCHTA und H. BAYER das $\Delta^{1(1')}$-2-Carbäthoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (Va), das auch von H. ADKINS und F. HAGER [24] in gleicher Ausbeute durch Cyclisierung mit wasserfreier Flußsäure bei 0° dargestellt wurde. Diesen Ester führten E. BUCHTA und H. BAYER mit $LiAlH_4$ in das $\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIa) über. Wir stellten nach dieser Vorschrift den Alkohol VIa her und führten ihn durch Hydrierung mit 30-proz. Pd/C bei 30° - 35° in das 2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIIa) über. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol erhielten wir farblose Nadeln vom Schmp. 155-156°.

---

23) Helv. chim. Acta 16, 833 (1933)
24) J. Amer. chem. Soc. 71, 2965 (1949)

4a-Hydroxymethyl-1a.1.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen (XXXVIIa)

Die Darstellung des Alkohols XXXVIIa vom Schmp. 135-136° geschieht durch $LiAlH_4$-Reduktion des Esters XXXVa, den L. RUZICKA und Mitarbb. [25) 26)] durch Cyclisierung des ß-Oxoesters XXIVa mit 50-proz. Schwefelsäure unter Kochen erhielten, und anschließender Hydrierung mit 30-proz. Pd/C. Wird das ß-[Naphthyl-(1)]-äthylbromid mit dem Kaliumsalz des Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters in Xylol bei 150-160° kondensiert, so steigt die von den Schweizer Autoren angegebene Ausbeute von 25 % auf 60 %, wie wir gefunden haben. Den anschließenden Ringschluß führten wir im Gegensatz zu den Autoren mit konz. Schwefelsäure bei -15 bis -20° durch. Wir erhielten dabei ein wesentlich reineres Rohprodukt und Ausbeuten um 65 % der Theorie.

4a-Hydroxymethyl-9-methoxy-1a.1.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen (XXXVIIb) und 2-Hydroxymethyl-7-methoxy-1.2-Cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIIb)

Bei ihren Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und oestrogener Wirkung in der Reihe der Doisynolsäuren stellten L. EHMANN und K. MIESCHER [27)] die Ester XXXVb und Vb dar. Wir führten XXXVb und Vb in 97-proz. Ausbeute in die Alkohole XXXVIb und VIb über. Diese wurden anschließend zu den gesättigten Alkoholen XXXVIIb und VIIb hydriert.

---

25) Schwz. P. 172, 358.
26) Helv. chim. Acta 16, 836 (1933)
27) Helv. chim. Acta 30, 413 (1947)

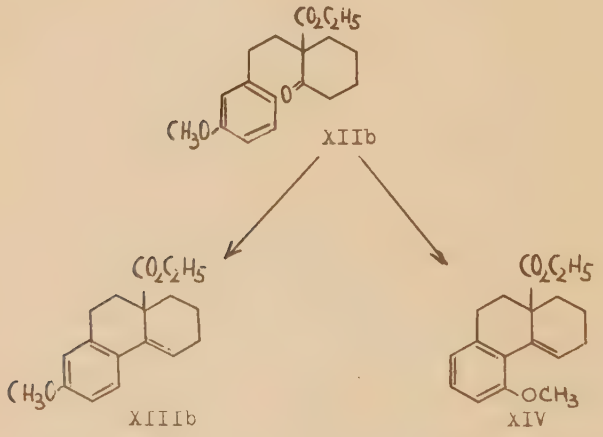
2-Hydroxymethyl-6-methoxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIVb) und 2-Methoxy-8a-hydroxy-methyl-5a.5.6.7.8.8a.9.10-octahydro-phenanthren (XLVb)

Zur Darstellung dieser tricyclischen Verbindungen mit angularer Hydroxymethylgruppe gingen wir vom Kaliumsalz des Cyclopentanon-(1)- bzw. Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylesters aus und setzten es in Xylol bei 150-160° mit dem ß-(m-Methoxy)-phenäthyl-bromid um. Wir erhielten das 2-[ß-(m-Methoxy)-phenäthyl]-2-carbäthoxy-cyclopentanon-(1)(XLb) und das 2-[ß-(m-Methoxy)-phenäthyl]-2-carbäthoxy-cyclohexanon-(1) (XIIb) als schwach gelbgefärbte Flüssigkeiten in 80-proz. Ausbeute. XLb und XIIb wurden sowohl mit wasserfreier Flußsäure unter Eiskochsalz-Kühlung, als auch mit konz. Schwefelsäure bei -15 bis -20° zu XLIb und XIIIb cyclisiert. Die Rohausbeuten betrugen 60 bzw. 65 %, wobei der Ringschluß mit konz. Schwefelsäure sowohl der besseren Ausbeuten als auch der bequemeren Handhabung wegen vorzuziehen ist. Führt man die Reaktion bei etwa 0° durch, so erhält man ein zähes Öl, das sich nicht weiter verarbeiten läßt. Die oben angeführten Temperaturen sind für gute Ausbeuten unbedingt erforderlich. Die Verseifung zu den entsprechenden Säuren LIIIb und LIVb wird mit äthanolischer Kalilauge durchgeführt (Ausbeuten fast theoretisch). Verwendet man dabei rohes Ausgangsmaterial, so hat man mit starker Substanzeinbuße zu rechnen. Beim anschließenden Schritt der Synthese, Überführung der angularen $COOC_2H_5$- in die CH_2OH-Gruppe mit $LiAlH_4$ (95- bzw. 97-proz. Ausbeute), erhielten wir das $\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-6-methoxy-1.2-cyclopenteno-

1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIIb) vom Schmelzpunkt 91-92° und das $\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-8a-hydroxymethyl-6.7.8.8a.9.10-hexahydro-phenanthren (XLIIIb) vom Schmelzpunkt 93-94°. Die Überführung in die beiden gewünschten gesättigten Alkohole erfolgt auch hier wieder durch Hydrierung mit 30-proz. Pd/C.

Konstitutionsbeweis für XIIIb

Der Ringschluß des ß-Oxoesters XIIb kann sowohl in p- als auch o-Stellung zur Methoxy-Gruppe erfolgen und daher zu den folgenden Produkten führen:

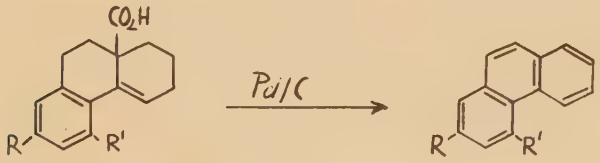


Es können aber auch die beiden Strukturisomeren XIIIb und XIV nebeneinander entstehen. Für unsere Zwecke konnten wir jedoch nur XIIIb gebrauchen. Aus folgenden Überlegungen müßte das von uns gewünschte Produkt entstanden sein:

1) Infolge der Sperrigkeit der Methoxy-Gruppe wird die o-Stellung blockiert.

2) Die angewandte tiefe Temperatur mußte das Blockieren der o-Stellung begünstigen.

Ein Gemisch von beiden möglichen Strukturisomeren XIIIb und XIV schloß der scharfe Schmelzpunkt von 86,5° aus. Den endgültigen Beweis brachte uns folgender einfacher Abbau:



LIVb:R = OCH_3; R' = H XVa:R = OCH_3; R' = H
LIVc:R = H ; R' = OCH_3 XVb:R' = H ; OCH_3 = R

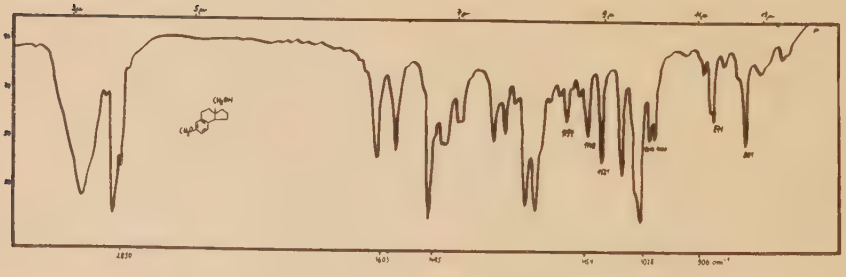
Eine Pd/C-Dehydrierung der Säure LIVb bzw. LIVc mußte zum 2-Methoxy- (XVa) bzw. 4-Methoxy-phenanthren (XVb) führen. Wir führten die Dehydrierung durch und erhielten in 90-proz. Ausbeute farblose Blättchen vom Rohschmelzpunkt 96-97°. Aus Äthanol umkristallisiert, stieg der Schmelzpunkt auf 99° an. Die Verbindung ist dem Schmelzpunkt, der Kristallform und dem Schmelzpunkt des Pikrats (124,5°) nach mit dem 2-Methoxy-phenanthren identisch, das K. REKNER [28] über die 2-Phenanthren-sulfonsäure erhielt. Für das 4-Methoxy-phenanthren wird in der Literatur ein Schmp. von 68° angegeben [29].

Um auch die Konstitution von XLIb zu ermitteln, wurde die $\Delta^{1(1')}$-6-Methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-

---

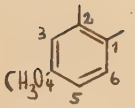
28) Liebigs Ann. chem. 321, 306 (1902)
29) R.Pschorr u.B. Jäckel, Ber.dtsch.chem.Ges. 33,1827 (1900)

tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (LIIIb) ebenfalls einer Pd/C-Dehydrierung unterworfen. Es entstand in 70-proz. Ausbeute eine farblose, kristalline Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 93-93,5° schmilzt. Der scharfe Schmelzpunkt läßt auf ein einheitliches Produkt schließen. Gehen wir hier von den gleichen Überlegungen aus, dann können wir in Analogie zu XIIIb folgern, daß sich der Ringschluß in p-Stellung zur Methoxy-Gruppe vollzog und das Dehydrierungsprodukt 6-Methoxy-1.2-cyclo-penteno-naphthalin (LVb) darstellt. Da die Verbindung in der Literatur noch nicht beschrieben ist, soll anhand des IR-Spektrums von XLIVb die Konstitution erhärtet werden:



Die Spektren aromatischer Verbindungen zeigen deutliche Banden im Bereich von 650-1000 cm^{-1}, die auf Waggingschwingungen der am Ring vorhandenen Wasserstoffatome senkrecht zur Ringebene zurückzuführen sind. Die Lage dieser Schwingungen

wird fast gänzlich durch die Stellung, kaum durch die Art der Substituenten bestimmt, weshalb sie in gewissen Grenzen ein gutes Mittel zur Erkennung des Substitutionstyps darstellen.



Im vorliegenden Fall soll nun mit Hilfe des IR-SPEKTRUMS gezeigt werden, daß ein 1.2.4-trisubstituierter Aromat vorliegt.

Theoretisch sind in diesem Spektrum 2 charakteristische Banden zu erwarten, die beide von Wagging-

schwingungen der im Ring verbliebenen Wasserstoffatome herrühren. Die erste ist im Bereich von 8oo bis 86o cm^{-1} zu erwarten und stammt von den beiden benachbarten Ringwasserstoffatomen [29a], während die zweite Bande in der unsymmetrischen Trisubstitution ihre Ursache hat. Durch die Lage des verbleibenden Ringwasserstoffatoms zwischen zwei Substituenten ist mit einer Frequenzverschiebung nach höheren Werten hin zu rechnen; die Intensität müßte aber wegen der Verminderung der Zahl der schwingenden Gruppen geringer sein als die der vorhergehenden Bande. Tatsächlich hat man auch bei 1.2.4-trisubstituierten Aromaten im Bereich von 86o-9oo cm^{-1} eine Bande etwas geringer Intensität gefunden [30].

Vergleicht man diese Angaben mit dem vorliegenden Spektrum, so findet man diese einwandfrei bestätigt. Bei 8o1 cm^{-1} befindet sich die Waggingschwingung der

---

29a) J. Lauer u. D.A. McCaulag, Anal.Chem.23, 1875 (1951)
H.Dannenberg,U.Schiedt u.W.Steidle,Z.Naturfschg.8b,269(1953

30) H.Dannenberg,U.Schiedt u.W.Steidle,Z.Naturfschg.8b,269(1953)
D.A.MaCaulag,A.P.Lien u.J.Lauer,J.Amer.chem.Soc.76,2354(1954

beiden benachbarten Ringwasserstoffatome und bei 871 cm^{-1} die in ihrer Intensität etwas schwächere Schwingung des einzelnen, zwischen 2 Substituenten gelegenen Wasserstoffatoms.

Um diesen Befund weiter zu stützen wurde noch der Bereich von 95o-1225 cm^{-1} herangezogen, da sich hier auch noch für die einzelnen Substitutionstypen charakteristische Absorptionen zeigen. Nach COLTHUP [31] treten bei 1.2.4-Substitution im Bereich von 1175-1225 cm^{-1} und 1o9o-1125 cm^{-1} scharfe Banden auf. Ganz speziell kann man die 1.2.4-Substitution von allen anderen an einer zusätzlichen Bande im Bereich von 1125-1175 cm^{-1} unterscheiden. Tatsächlich findet man auch im vorliegenden Spektrum in den genannten Bereichen die entsprechenden Banden:

a) bei 1194 cm^{-1} eine schwache, aber scharfe Bande,
b) bei 1121 cm^{-1} eine scharfe Bande mittlerer Intensität, und
c) bei 1148 cm^{-1} eine scharfe Bande schwächerer Intensität.

Nach den Literaturangaben sind diese Banden für die 1.2.4-Substitution immer noch von zwei zusätzlich schwachen Banden im Bereich 1ooo-1o7o cm^{-1} begleitet. Auch diese finden sich im vorliegenden Spektrum und zwar bei 1ooo und 1o1o cm^{-1}.

Damit ist auf spektroskopischen Wege das Vorliegen einer 1.2.4-Substitution in der gegebenen Verbindung bewiesen.

---

31) J. Opt. Soc. Am. 40, 397 (1950)

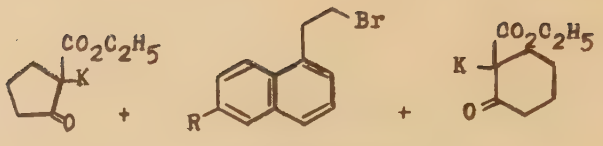
2-Hydroxymethyl-1.2.-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIVa) und 8a-Hydroxymethyl-5a.5.6.7.8.8a.9.10-octahydro-phenanthren (XLVa)

Zur Darstellung dieser beiden Verbindungen gingen wir vom 2-[ß-Phenäthyl]-(2)-carbäthoxy-cyclopentanon-(1) (XLa) und 2-[ß-Phenäthyl]-(2)-carbäthoxy-cyclohexanon-(1) (XIIa) aus, die J.C. BARDHAN und S.C. SENGUPTA [32] zum ersten Mal synthetisierten, und cyclisierten in guter Ausbeute sowohl mit wasserfreier Flußsäure [24] als auch mit konz. Schwefelsäure zum $\Delta^{1(1')}$-2-Carbäthoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIa) und $\Delta^{5(5a)}$-8a-Carbäthoxy-6.7.8.8a.9.10-hexahydro-phenanthren (XIIIa). Die Ester XLIa u. XIIIa wurden in fast quantitativer Ausbeute zu den entsprechenden Säuren LIIIa und LIVa mit ätnanolischer KOH verseift. Die überführung der $COOC_2H_5$-Gruppen in die CH_2OH-Gruppen gelingt in 95-proz. Ausbeute mit $LiAlH_4$. Der letzte Schritt der Synthese, die Hydrierung der ungesättigten Alkohole XLIIa und XLIIIa zu den Verbindungen XLIVa und XLVa, geht glatt vonstatten.

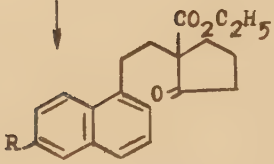
Die Frage, ob es sich bei den angeführten gesättigten Alkoholen um cis-bzw. trans-Verbindungen handelt, wurde nicht näher untersucht. Auf keinen Fall kann es sich um Gemische handeln, da die Substanzen einen sehr scharfen Schmelzpunkt aufweisen. Wir nehmen an, daß hier höchstwahrscheinlich die trans-Formen vorliegen.

---

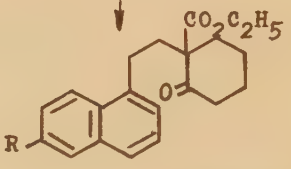
32) J. chem. Soc. [London] 1932, 2520



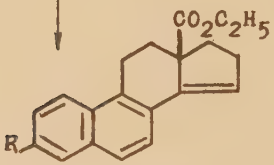
R = H bzw. OCH_3



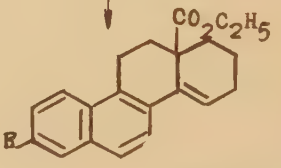
IIIa:R = H
IIIb:R = OCH_3



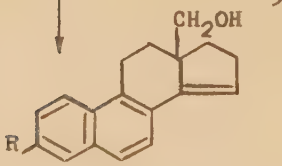
XXIVa:R = H
XXIVb:R = OCH_3



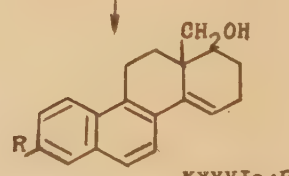
Va:R = H
Vb:R = OCH_3



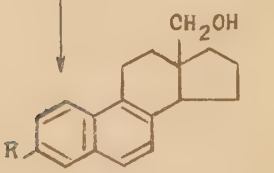
XXXVa:R = H
XXXVb:R = OCH_3



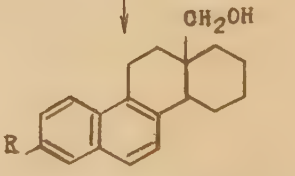
VIa:R = H
VIb:R = H_3CO



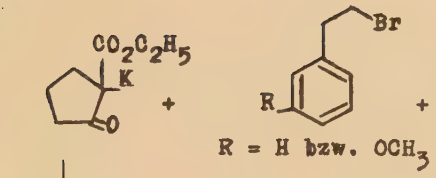
XXXVIa:R = H
XXXVIb:R = OCH_3



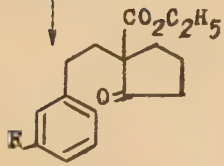
VIIa:R = H
VIIb:R = OCH_3



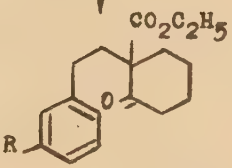
XXXVIIa:R = H
XXXVIIb:R = OCH



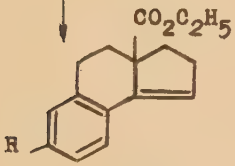
R = H bzw. OCH_3



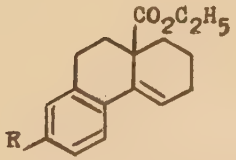
XLa:R = H
XLb:R = OCH_3



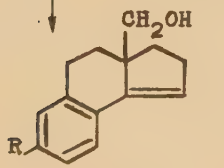
XIIa:R = H
XIIb:R = OCH_3



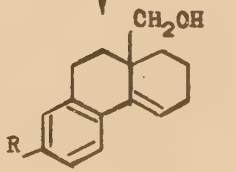
XLIa:R = H
XLIb:R = OCH_3



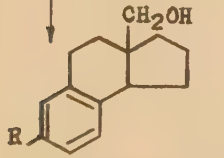
XIIIa:R = H
XIIIb:R = OCH_3



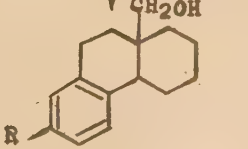
XLIIa:R = H
XLIIb:R = OCH_3



XLIIIa:R = H
XLIIIb:R = OCH_3

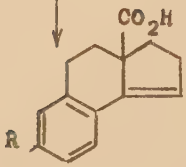


XLIVa:R = H
XLIVb:R = OCH_3

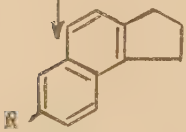


XLVa:R = H
XLVb:R = OCH_3

XLIa
XLIb

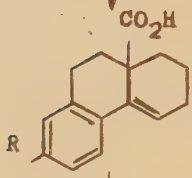


LIIIa: R = H
LIIIb: R = OCH_3

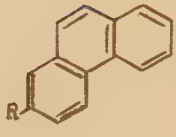


LVa: R = H
LVb: R = OCH_3

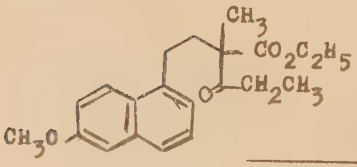
XIIIa
XIIIb



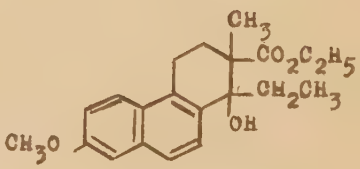
LIVa: R = H
LIVb: R = OC



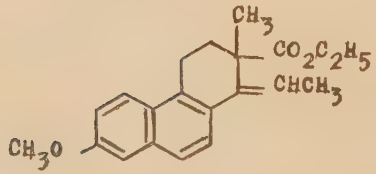
LVIa: R = H
LVIb: R = OC



VIII



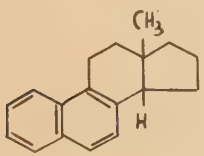
IX

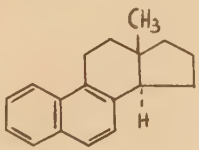


X

C. Tri- und tetracyclische Verbindungen mit angulärer Methylgruppe. trans-Equilenan sowie cis- und trans-17-Desoxo-equilenin-methyläther.

Zu den Follikelhormonen gehört als ein wichtiger Vertreter das Equilenin. Der dem Equilenin zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff wird nach einem Vorschlag von W.E. BACHMANN und A.L. WILDS [33] als E q u i l e n a n bezeichnet. Er kann in einer cis- (α) und in einer trans- (ß) Form vorliegen:





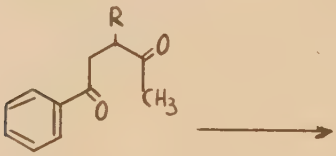
cis; α Equilenan trans; ß

Ein Equilenan vom Schmelzpunkt 73-75° wurde erstmalig von R.E. MARKER und E. ROHRMANN [34] beschrieben, indem sie das 3-Desoxy-11-oxo-equilenin einer Clemmensen-Reduktion unterwarfen.

33) J. Amer. chem. Soc. 62, 2084 (1940)
34) J. Amer. chem. Soc. 61, 3314 (1939)

A.L. WILDS, Lloyd W. BECK und Thomas L. JOHNSON [35] gelang es im Jahre 1946 die beiden möglichen Racemate zu fassen, die sie als α- bzw. ß-Equilenan bezeichneten. Vier Jahre später konnten sie die cis - und die trans-Form des Equilenans festlegen [36].

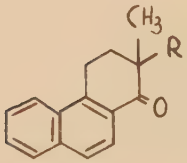
Die Verfasser bedienten sich dabei einer Cyclisierung von 1.4-Diketonen des Types, wie sie von C. PAAL [37] [38] W. BORSCHE und A. FELS [39] beschrieben werden:



XVII

XVIIIa: R = H
XVIIIb: R = $CO_2C_2H_5$

Sie übertrugen die Reaktion auf die Verbindungen XIXa und XIXb [40] :



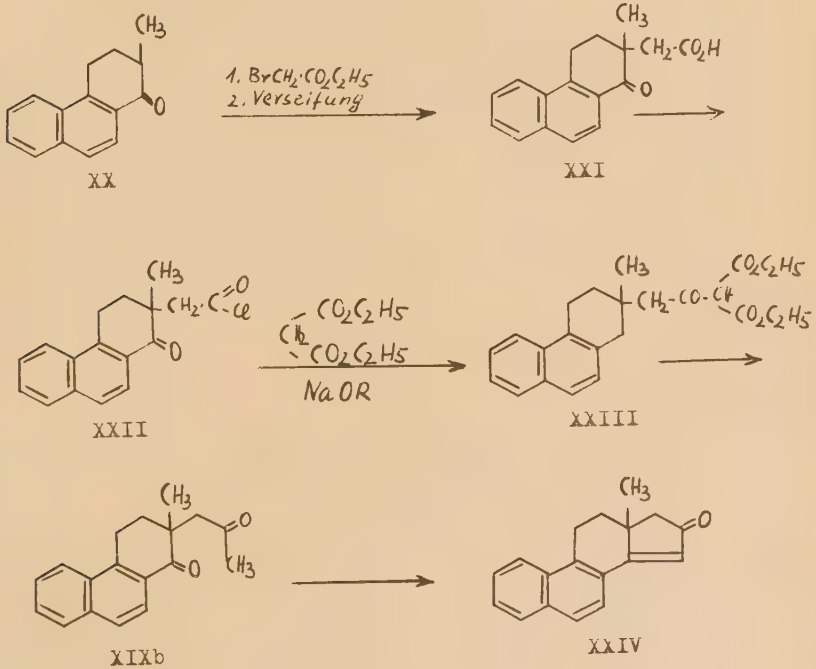
XIXa: R = $CH(COCH_3)COOC_2H_5$
XIXb: R = CH_2COCH_3

und lieferten mit dieser Art der Darstellung des Cyclopenteno-phenanthren-ringsystems einen Weg

---

35) J. Amer. chem. Soc. 68, 2161 (1946)
36) J.Amer. chem. Soc. 72,5524 (1950)
37) Ber. dtsch. chem. Ges. 16,2865 (1883)
38) Ber. dtsch. chem. Ges. 17,2756 (1884)
39) Ber. dtsch. chem. Ges. 39,1809,1922 (1906)
40) J. Amer. chem. Soc. 64,1421 (1942)

zur Synthese von Substanzen die strukturell mit den Follikelhormonen verwandt sind. A.L. WILDS und Lloyd W. BECK [41] gingen beim Aufbau von XIXb vom 1-Oxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (XX) aus und setzten mit Bromessigester zu der Säure XXI um. Nach Überführung in ihr Säurechlorid (XXII) wird mit Na-Malonsäure-diäthylester zu XXIII kondensiert.



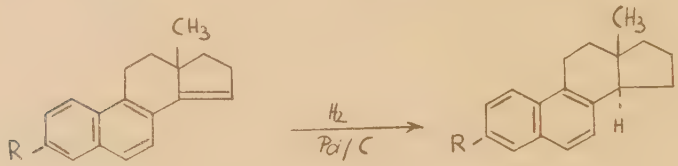
XX XXI XXII XXIII XIXb XXIV

Durch Verseifung, Decarboxylierung (XIXb) und Ringschluß erhielten sie das 16-Oxo-14-dehydro-equilenan (XXIV).

---

41) J. Amer. chem. Soc. 66, 1688 (1944)

Die beiden isomeren Equilenane erhielten sie durch Huang-Minlon-Reduktion von cis- bzw. trans-16-Oxo-equilenan, die durch Hydrierung von 16-Oxo-14-dehydro-equilenan in neutralem bzw. alkalischem Medium dargestellt wurden. Auf diese Art stellten sie auch die beiden Isomeren des 17-Desoxo-equilenin-methyläthers her. Der Versuch, ausgehend vom 14-Dehydro-equilenan (XXVa) bzw. 17-Desoxo-14-dehydro-equilenin-methyläther (XXVb) durch Hydrierung in neutralem bzw. alkalischem Medium zu den beiden möglichen Isomeren zu gelangen, scheiterte. Die Autoren konnten nur die trans-Formen XVIa bzw. XVIb fassen.

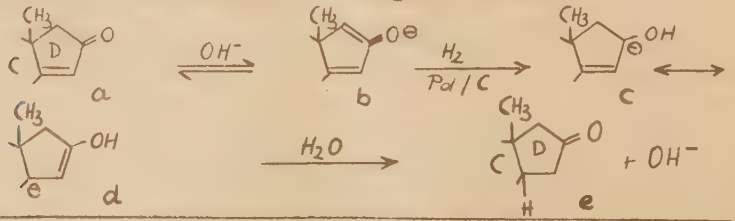


XXVa: R = H
XXVb: R = OCH_3

XVIa: R = H
XVIb: R = OCH_3

Bei der Hydrierung der beiden ungesättigten tetracyclischen Ketone machten sich die amerikanischen Autoren die Beobachtung von H.A. WEIDLICH [42] zunutze, der fand, daß Alkali oder Säure den sterischen Verlauf der Hydrierung α,β-ungesättigter Ketone beeinflussen.

Im alkalischen Medium soll folgendes ablaufen:

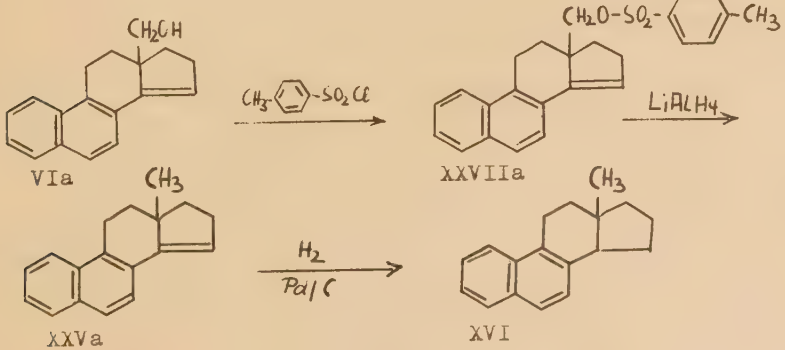


42) Die Chemie 58, 30 (1945)

Nach der Enolisierung von a zu b führt die katalytische Wasserstoffanlagerung zum reduzierten Ion c, das mit d die beiden mesomeren Grenzformen darstellt. Die durch Mesomerie stabilisierte Verbindung reagiert ihrerseits wieder mit dem Wasser und die anschließende Ketonisierung führt zum cis-Keton e.

W.J. JOHNSON, J.W. PETERSEN und C.D. GUTSCHE [43] fanden am 17-Ketoisomeren von XXIV, daß eine solche Verschiebung der Doppelbindung von 14-15 zu 15-16 ebenfalls zu der cis-Verbindung führt.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit soll über eine neue vereinfachte Darstellungsweise des trans-Equilenans, cis- und trans-17-Desoxo-equilenin-methyläthers und anderer tri- bzw. tetracyclischer Verbindungen mit angulärer Methylgruppe berichtet werden, wobei wir den auf Seite 7 aufgezeigten Weg gingen. Wir setzten die durch $LiAlH_4$-Reduktion erhaltenen ungesättigten Alkohole mit p-Toluolsulfonsäurechlorid zu den jeweiligen Tosylaten um:



Die Überführung von XXVIIa in XXVa wird mit $LiAlH_4$ [44] in Di-n-butyläther bei 130-135° ausgeführt. Bei diesen hohen Temperaturen zersetzt sich das $LiAlH_4$ nach

---

43) J. Amer. chem. Soc. 69, 2942 (1947)

44) H.Schmid u.P.Karrer,Helv.chim.Acta 32,1371(1949); vgl. V.M.Micovic u.M.Lj.Mihailovic:Hydride in Organic Chemistry, S.112, Beograd 1955

A.E. FINHOLT, A.C. BOND, Jr. und H.I. SCHLESINGER [45] teilweise nach folgender Gleichung:

$$LiAlH_4 \longrightarrow LiH + Al + 3/2H_2$$

wobei die Zersetzung bei 120° einsetzt, bei 150° stark und bei 220° vollständig ist. Nach E. WIBERG, R. BAUER, M. SCHMIDT und R. USÓN [46] sind ätherische $LiAlH_4$-Lösungen metastabil und zersetzen sich bei Zugabe geeigneter Katalysatoren bereits bei Zimmertemperatur nach obiger Gleichung. Als Katalysatoren werden feingepulvertes Titan, Silicium, Eisen, Kupfer, Aluminium oder Bor genannt.

Aus den angeführten Gründen wandten wir bei der Reduktion der Tosylate mit $LiAlH_4$ einen großen Überschuß des Reduktionsmittels an.

Der letzte Schritt der Syntnese, die Hydrierung mit Pd/C als Katalysator, geht glatt vonstatten.

---

45) J. Amer. chem. Soc. 69, 1199 (1947)
46) Z.Naturforschg. 6b, 393 (1951)

trans-Equilenan

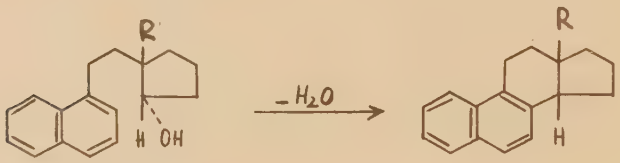
Nach einer Vorschrift von E. BUCHTA und H. BAYER [19] stellten wir den Alkohol VIa her, den wir in fast quantitativer Ausbeute mit p-Toluolsulfonsäurechlorid zum Tosylat XXVIIa umsetzten. Die Überführung von XXVIIa in das 14-Dehydro-equilenan (XXVa) mit $LiAlH_4$ in Di-n-butyläther bei 130-135° gelang in 80-proz. Reinausbeute. Wir erhielten ein zähes, farbloses Öl, das alsbald erstarrte und nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol, wobei der Schmelzpunkt nur langsam ansteigt, bei 87-87,5° schmilzt. Diese Verbindung ist identisch mit der, die A.L. WILDS, James A. JOHNSON, Jr. und R.E. SUTTON [36] auf einem anderen, bereits geschilderten, sehr langwierigen Weg erhielten. Zur Indentifizierung wurde das Pikrat hergestellt, das in rotbraunen Blättchen kristallisiert und in Übereinstimmung mit den amerikanischen Autoren bei 109-109,5° schmilzt. Durch Hydrieren mit 30-proz. Pd/C bei Zimmertemperatur erhielten wir das trans-Equilenan (XVIa) vom Schmp. 76-78°. R.E. MARKER und E.ROHRMANN [34] geben dafür einen Schmelzpunkt von 73-75° an, während die von A.L. WILDS und Mitarbb.[36] dargestellt Verbindung bei 86-87° schmilzt, wobei sie auch eine Fraktion vom Schmelzpunkt 72-73° beschreiben. Somit war die Synthese dieses in der Steroidchemie wichtigen Kohlenwasserstoffs auf einfachem Weg und in guter Ausbeute gelungen.

Versuche zur Darstellung von cis-Equilenan

Wie A.L. WILDS und Mitarbb. [36] berichten, konnten sie bei der Hydrierung von 14-Dehydro-equilenan zum Equilenan nur die trans-Form erhalten, unabhängig davon, ob das Reaktionsmedium sauer, basisch oder neutral war.

Wir gingen bei unseren Versuchen deshalb von zwei anderen Voraussetzungen aus:

1. Die sterische Anordnung der Carbäthoxy- bzw. Hydroxymethylgruppe sollte zu dem Wasserstoff bereits vor dem Ringschluß cis-ständig sein, z.B.:



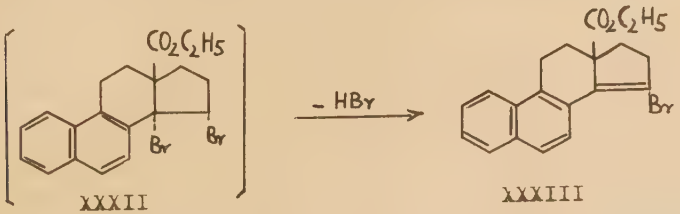
XXXa R = $CO_2C_2H_5$ XXXIa R = $CO_2C_2H_5$

XXXb R = CH_2OH XXXIb R = CH_2OH

Durch eine $NaBH_4$- bzw. $LiAlH_4$-Reduktion des ß-Oxoesters IIIa sollten die gewünschten Verbindungen entstehen, denn aus sterischen Gründen sollte sich das Reduktionsmittel trans-ständig an die Ketogruppe anlagern und bei der Hydrolyse der Zwischenverbindung die Hydroxygruppe in trans-Stellung zur Carbäthoxy- bzw. Hydroxymethylgruppe stehen. Wir erhielten XXXa durch Reduktion mit $NaBH_4$ als farbloses zähes Öl in 85-proz. Reinausbeute und XXXb durch Reduktion mit $LiAlH_4$ in 55-proz. Ausbeute, als farblose Kristalle, die bei 131-133° schmelzen. Der zweite Schritt der Synthese, die Cyclisierung zu XXXIa bzw. XXXIb gelang weder mit konz. Schwefelsäure noch mit wasserfreier Flußsäure;

wir erhielten immer wieder die Ausgangssubstanz zurück. Über die wirkliche sterische Anordnung der Verbindungen XXXa und XXXb können wir daher keine absolute Aussage machen.

2. Nach dem der erste Weg am Ringschluß scheiterte, versuchten wir nach der Art einer Waldenschen Umkehr das gesteckte Ziel zu erreichen. Dabei gingen wir von dem Ester Va aus und addierten bei -15° in Eisessig Brom an die Doppelbindung am C-Atom 14. Auch hier sollte infolge sterischer Hinderung der Carbäthoxygruppe die trans-Form der Di-Bromverbindung entstehen. Bei der anschließenden Reduktion des Broms mit $LiAlH_4$, die über einen S_{N2}-Mechanismus abläuft und so eine Konfigurationsumkehr hervorruft, sollte cis-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren entstehen. Beim Aufarbeiten unter schonendsten Bedingungen erfolgte jedoch bereits bei Zimmertemperatur HBr-Abspaltung und es entstand folgende Verbindung:



XXXII XXXIII

XXXIII kristallisiert aus Äthanol in farblosen Kristallen und schmilzt bei 131-132°. Die Analysenwerte stimmen sehr gut und die Bayer'sche Probe auf die olefinische Doppelbindung verläuft positiv.

Auch dieser Weg zur Darstellung des cis-Equilenans erwies sich als nicht durchführbar.

trans- und cis-17-Desoxo-equilenin-methyläther

Die SKITASCHE-Regel [47] besagt: "Besteht die Möglichkeit, einen ungesättigten cyclischen Stoff durch Hydrierung in steroisomere Polymethylene umzuwandeln, so entstehen - falls nicht besondere labile Konfigurationen gebildet werden - bei der Reduktion in saurer Lösung vorwiegend die cis- und bei der Reduktion in neutralen und alkalischen Medien die trans-Modifikation der Polymethylene".

Auf die Sterine übertragen kann sie nur insofern Anwendung finden, als sie in saurem Medium ein anderes Isomeres erwarten läßt als im alkalischen. Die Praxis lehrt, daß jedoch nur bei einem Teil der untersuchten Fälle zwei Isomere gebildet werden. Meist entsteht nur die eine Form, unabhängig von dem P_H der Lösung; die starke Eigenpolarität des Sterins ist hier allein für den sterischen Verlauf bestimmend [42].

Bei unseren Versuchen zur Darstellung des cis- und trans-17-Desoxo-equilenin-methyläthers gingen wir vom Alkohol VIb aus und setzten ihn in fast quantitativer Ausbeute zum Tosylat XXVIIb um. Durch eine anschließende $LiAlH_4$-Reduktion in Di-n-butyläther bei 130-135° erhielten wir den 17-Desoxo-14-dehydro-equilenin-methyläther (XXVb). Unsere Substanz schmilzt bei 133,5-135° während A.L. WILDS und Mitarbb. [36] für die auf anderem Weg dargestellte Verbindung einen Schmelzpunkt von 122,5-123° angeben.

Bei der anschließenden Hydrierung von XXVb mit 30-proz. Pd/C bei R a u m t e m p e r a t u r erhielten wir den trans-17-Desoxo-equilenin-methyläther vom Schmelzpunkt 120-121°, der identisch ist mit dem, wie er von

---

47) Liebigs Ann. Chem. 431, 1, 15 (1923)

obengenannten Autoren erhalten wurde.

Wie bereits auf Seite 24 angeführt, gelang es dieser Forschergruppe nicht, die cis-Form durch katalytische Hydrierung von XXVb zu erhalten, sondern nur auf langwierigem Weg über die 16-Oxoverbindung.

Nimmt man eine sterische Hinderung, die aus der orientierten Adsorption von XXVb an der Katalysatoroberfläche resultiert, an, so ist die Bildung der trans-Form eine zwangsläufige Folge. In Übereinstimmung damit erhält man bei analogen Verbindungen - jedoch ohne angulare Methylgruppe - ein Gemisch beider Isomeren, die isoliert werden konnten [48].

Durch katalytische Hydrierung von XXVb mit 30-proz. Pd/C bei 60-70° in absol. Äthanol erhielten wir die beiden cis- und trans- Isomeren des 17-Desoxo-equilenin-methyläther im Verhältnis 1:2 nebeneinander; bei einer Temperatur von 30-40° war das Verhältnis etwa 1:4, während bei Raumtemperatur in Übereinstimmung mit den amerikanischen Autoren nur die trans-Form isoliert werden konnte. Der cis-17-Desoxo-equilenin-methyläther läßt sich gut aus Methanol umkristallisieren und schmilzt bei 73-74°
(Lit. [36] 73, 7-74, 6°).

4a-Methyl-1a.1.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen (XXXIXa) und 4a-Methyl-9-methoxy-1a.1.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen (XXXIXb)

Zur Darstellung der Verbindungen XXXIXa und XXXIXb gingen wir von den Alkoholen XXXVIa und XXXVIb aus und setzten sie mit p-Toluolsulfosäurechlorid in Pyridin zu den jeweiligen Tosylaten XXXVIIa und

---

48) A.L. Wilds und Mitarbb., J. Amer.chem. Soc.69,1985 (1947)

XXXVIIb um. Der Ester XXXVIIa kristallisiert in feinen, farblosen Nadeln aus n-Butanol (Ausbeute 75 %) und schmilzt unter Zersetzung bei 137-139°, XXXVIIb hingegen weist, ebenfalls aus n-Butanol umkristallisiert, einen Zersetzungspunkt von 139-140° auf (Ausbeute 65 %). Die Überführung in die beiden ungesättigten Verbindungen XXXVIIIa und XXXVIIIb gelang durch $LiAlH_4$ in Di-n-butyläther bei 130-135° in 80-85-proz. Ausbeute. Während $\Delta^{1(1a)}$-4a-Methyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen ein farbloses, zähes Öl darstellt, ist die entsprechende 9-Methoxy-Verbindung fest und kristallisiert aus Methanol in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 123-124°. Beide Substanzen geben gut kristallisierte, dunkelrote Pikrate.

Bei der letzten Stufe der Synthese - die Hydrierung mit 30-proz. Pd/C bei Raumtemperatur - erhielten wir das 4a-Methyl-1.1a.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen XXXIXa vom Schmelzpunkt 144-145° und das 4a-Methyl-9-methoxy-1.1a.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen XXXIXb vom Schmelzpunkt 128,5-130°; beide Verbindungen sind farblos und lassen sich aus Äthanol gut umkristallisieren.

2-Methyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin(La) und 10a-Methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (LIa)

Als Ausgangssubstanzen zur Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe dienten uns die auf Seite 17 beschriebenen ungesättigten Alkohole XLIIa und XLIIIa. Wir setzten sie mit p-Toluolsulfonsäurechlorid zu den entsprechenden Tosylaten XLVIa und XLVIIa um und reduzierten die erhaltenen Ester mit $LiAlH_4$

in Di-n-butyläther bei 130-135° zum $\Delta^{1(1')}$-2-Methyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLVIIIa) und $\Delta^{4.4a}$-10a-Methyl-1.2.3.9.10.10a-hexahydro-phenanthren (XLIXa). Die Ausbeuten sowohl bei der Veresterung als auch bei der Reduktion liegen im Durchschnitt bei 80 %.

Die Darstellung von XLVIIIa über das $\Delta^{1(1')}$-2-Chlormethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (LII) war weniger geeignet, da diese Substanz - aus dem Alkohol XLIIa durch Umsetzung mit Thionylchlorid - nur mit 45-proz. Ausbeute erhalten werden konnte; die anschließende Reduktion mit $LiAlH_4$ in absol. Tetrahydrofuran brachte nach 20 Stdn. Reaktionsdauer nur eine Ausbeute von 50 %, wobei der Kohlenwasserstoff XLVIIIa zur Entfernung der letzten Halogenreste über metallischem Natrium destilliert werden mußte. Der Versuch, von der reaktionsfähigeren Jodverbindung auszugehen, scheiterte an der Darstellung des $\Delta^{1(1')}$-2-Jodmethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalins; das Tosylat XLVIa wurde mit Kaliumjodid in trockenem Aceton 48 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, ohne eine Umsatzung zu erzielen.

XLVIIIa und XLIXa wurden mit 30-proz. Pd/C in absol. Äthanol bei Raumtemperatur zu 2-Methyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin(La) und 10a-Methyl-1.2.3.4.4a.9.10.10a-octahydro-phenanthren (LIa) hydriert; beide Verbindungen stellen farblose Flüssigkeiten dar.

La konnte jedoch nicht analysenrein erhalten werden. Den Kohlenwasserstoff LIa hat bereits G.A.R.KON [22] auf einem anderen Weg dargestellt. Schließlich wurden noch die Säuren LIIIa und LIVa einer Pd/C-Dehydrierung unterworfen und wir erhielten das flüssige 1.2-Cyclopenteno-

naphthalin (LVa), das O. KRUBER [49] aus Steinkohlenteer isolierte, und Phenanthren vom Schmp. 99-100°.

Das bei 108-109° schmelzende Pikrat von LVa war identisch mit dem von O. KRUBER angegebenen.

2-Methyl-6-methoxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Lb) und 2-Methoxy-8a-methyl-5a.5.6.7.8.8a.9.10-octahydro-phenanthren (LIb)

Setzt man die auf Seite 12 beschriebenen ungesättigten Alkohole XLIIb und XLIIIb mit p-Toluolsulfonsäurechlorid in Pyridin um, so erhält man in guter Ausbeute die entsprechenden Tosylate XLVIb und XLVIIb als farblose, kristalline Verbindungen vom Fersp.113,5-115° und 114-115°.

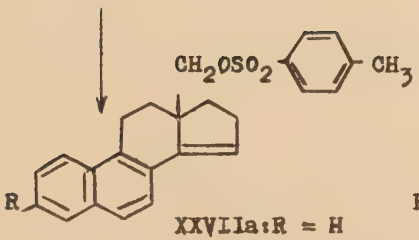
Bei der anschließenden $LiAlH_4$-Reduktion von XLVIb und XLVIIb in Di-n-butyläther bei 130-135° gewinnt man in 80-proz. Ausbeute das $\Delta^{1(1')}$-2-Methyl-6-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLVIIIb) und das $\Delta^{5.5a}$-2-Methoxy-8a-methyl-6.7.8a.9.10-hexahydro-phenanthren (XLIXb) als farblose Flüssigkeiten.

Die folgende Hydrierung der ungesättigten Verbindungen XLVIIIb und XLIXb mit 30-proz. Pd/C in absol. Äthanol führten zu den gewünschten 2-Methyl-6-methoxy-1.2-cyclo-pentano-1.2.3-4-tetrahydro-naphthalin (Lb) und 2-Methoxy-8a-methyl-5.5a.6.7.8a.9.10-octahydro-phenanthren (LIb); beide Substanzen stellen farblose Flüssigkeiten dar.

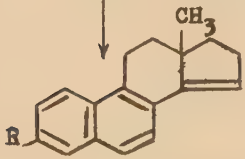
---

49) Ber. dtsch.chem. Ges. 65, 1382 (1932)

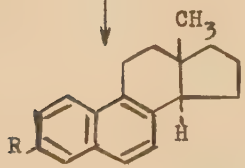
VIa
VIb



XXVIIa:R = H
XXVIIb:R = H_3CO

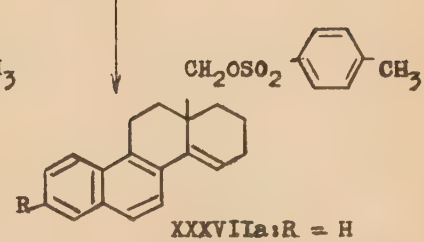


XXVa:R = H
XXVb:R = OCH_3

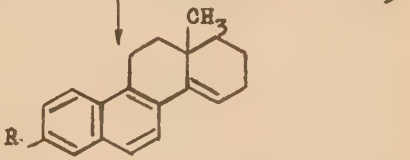


XVIa:R = H
XVIb:R = OCH_3

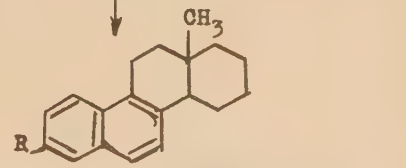
XXXVIa
XXXVIb



XXXVIIa:R = H
XXXVIIb:R = OCH_3

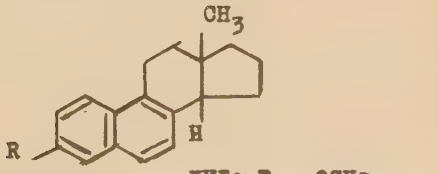


XXXVIIIa:R = H
XXXVIIIb:R = OCH_3

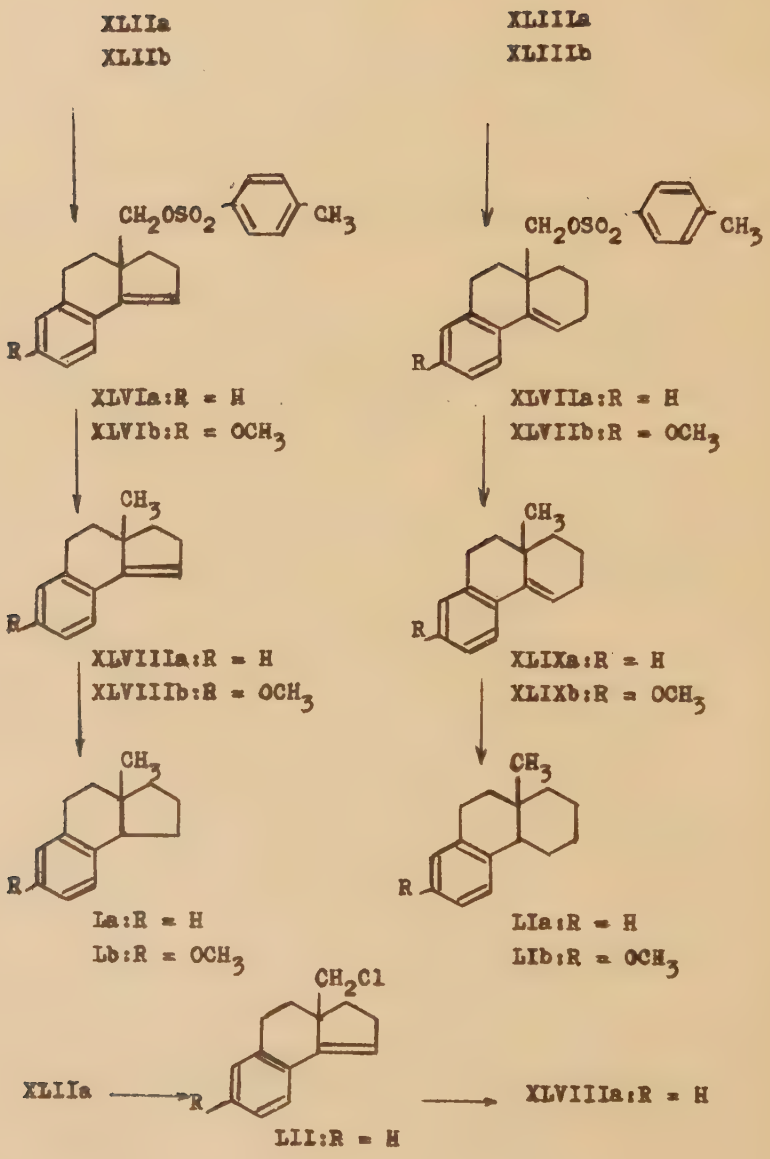


XXXIXa:R = H
XXXIXb:R = OCH_3

XXVb ⟶



XVIc:R = OCH_3


XLIIa
XLIIb
XLIIIa
XLIIIb
CH2OSO2
CH3
R
XLVIa:R = H
XLVIb:R = OCH3
XLVIIa:R = H
XLVIIb:R = OCH3
XLVIIIa:R = H
XLVIIIb:R = OCH3
XLIXa:R = H
XLIXb:R = OCH3
La:R = H
Lb:R = OCH3
LIa:R = H
LIb:R = OCH3
CH2Cl
XLIIa
XLVIIIa:R = H
LII:R = H

EXPERIMENTELLER TEIL

2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIIa)

1 g $\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren [19] (VIa) wird in 7o ccm absol. Äthanol gelöst, mit etwa 1oo mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei 3o-35° hydriert. Die Aufnahme der theoretischen Wasserstoffmenge ist innerhalb weniger Minuten beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel im Wasserbad ab. Der kristalline Rückstand wird dreimal aus Äthanol umkristallisiert, wobei man farblose Nadeln vom Schmp. 155-156° erhält.

4,849 mg Subst.	15,295 mg CO_2	3,57o mg H_2O
$C_{18}H_{2o}O$ (252,3)	Ber. C 85,67	H 7,99
	Gef. C 86,o9	H 8,24

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen (XXXVIa)

In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen 25o-ccm-Dreihalskolben werden o,5 g $LiAlH_4$ in 3o ccm absol. Äther suspendiert. Dann wird eine Lösung von 2,5 g XXXVa [25/26] in 15 ccm absol. Dioxan und 3o ccm absol. Äther unter Rühren langsam zugetropft; anschliessend wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zur Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels werden

1,5 ccm Wasser unter Eiskühlung und Rühren vorsichtig zugetropft. Mit verd. Schwefelsäure macht man die wässrige Schicht schwach sauer, trennt sie von der organischen Phase ab und äthert sie zweimal nach. Die vereinigten ätherischen Schichten wäscht man neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Man erhält 2,1 g (97% d. Th.) farblose Kristalle vom Rohschmp. 140-142°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol liegt der Schmp. bei 147-148°.

5,118 mg Subst.	16,135 mg CO_2	3,570 mg H_2O
$C_{19}H_{20}O$ (264,3)	Ber. C 86,32	H 7,63
	Gef. C 86,05	H 7,81

4a-Hydroxymethyl-1a.1 .2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen (XXXVIIa)

1 g $\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydrochrysen (XXXVIa) wird in 50 ccm absol. Äthanol gelöst, mit etwa 100 mg 30-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge erfolgt innerhalb weniger Minuten. Nach beendeter Hydrierung filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel ab. Der kristalline Rückstand wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert, wobei man farblose Nadeln vom Schmp. 135,5-136° erhält.

4,622 mg Subst.	14,525 mg CO_2	3,470 mg H_2O
$C_{19}H_{22}O$ (266,4)	Ber. C 85,67	H 8,33
	Gef. C 85,76	H 8,40

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-9-methoxy-2.3.4.4a.5.6-hexahydrochrysen (XXXVIb)

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 25o-ccm-Dreihalskolben wird 1 g $LiAlH_4$ suspendiert in 5o ccm absol. Äther. Dann wird eine Lösung von 3,5 g XXXVb [27] in 5o ccm absol. Äther und 1o ccm absol. Dioxan unter Rühren langsam zugetropft; anschließend wird noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zur Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels werden 2o ccm Wasser unter Eiskühlung und Rühren vorsichtig zugetropft. Mit verd. Schwefelsäure macht man die wässrige Schicht schwach sauer, trennt sie von der organischen Phase ab und äthert sie zweimal nach. Die vereinigten ätherischen Schichten wäscht man neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Man erhält 2,95 g (97% d.Th.); aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 169-169,5°.

4,768 mg Subst.	14,235 mg CO_2	3,16o mg H_2O
$C_{2o}H_{22}O_2$ (294,4)	Ber. C 81,6o	H 7,53
	Gef. C 81,63	H 7,43

4a-Hydroxymethyl-9-methoxy-1a.1.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen (XXXVIIb)

1 g $\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-9-methoxy-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen (XXXVIb) wird in 5o ccm absol. Äthanol gelöst, mit etwa 1oo mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Nach wenigen Minuten ist die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel ab. Der kristalline

Rückstand wird zweimal aus Methanol umkristallisiert, wobei man farblose Nadeln vom Schmp. 175,5-177° erhält.

4,933 mg Subst.	14,625 mg CO_2	3,57o mg H_2O
$C_{2o}H_{24}O_2$ (296,4)	Ber. C 81,o4	H 8,16
	Gef. C 8o,92	H 8,1o

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-7-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIb)

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 5oo-ccm-Dreihalskolben werden 1,5 g $LiAlH_4$ in 1oo ccm absol. Äther suspendiert. Dann wird eine Lösung von 8 g Vb [27] in 5o ccm absol. Äther und 15 ccm absol. Dioxan unter Rühren langsam zugetropft; anschließend wird 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zur Zerstörung des überschüssigen Reduktionsmittels werden 2o ccm Wasser unter Eiskühlung und Rühren vorsichtig zugetropft. Mit verd. Schwefelsäure macht man die wässrige Schicht schwach sauer, trennt sie von der organischen Phase ab und äthert sie zweimal nach. Die vereinigten ätherischen Phasen wäscht man neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab.
Man erhält 6,6 g (95% d.Th.), die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 14o° anfallen.

4,778 mg Subst.	14,2o5 mg CO_2	3,15o mg H_2O
$C_{19}H_{2o}O_2$ (28o,3)	Ber. C 81,39	H 7,19
	Gef. C 81,14	H 7,38

2-Hydroxymethyl-7-methoxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIIb)

532 mg $\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-7-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIb) werden in 8o ccm absol. Äthanol gelöst, mit 15o mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge ist innerhalb weniger Minuten beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel ab. Der kristalline Rückstand wird dreimal aus Methanol umkristallisiert, wobei man farblose Nadeln vom Schmp. 176,5-177,5° erhält.

5,227 mg Subst.	15,48o mg CO_2	3,67o mg H_2O
$C_{19}H_{22}O_2$ (282,3)	Ber. C 8o,81	H 7,85
	Gef. C 8o,86	H 7,86

2-[ß-(m-Methoxy)-phenäthyl]-2-carbäthoxy-cyclopentanon-(1) (XLb)

8,5 g granuliertes Kalium in 2oo ccm absol. Xylol werden mit einer Lösung von 47,5 g Cyclopentanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester in 1oo ccm absol. Xylol versetzt. Nach beendeter Umsetzung wird 1 Stde. im Ölbad (15o-16o°) erhitzt und - ohne das Sieden zu unterbrechen - mit 27 g ß-(m-Methoxy)-phenäthylbromid versetzt. Man kocht 4o Stdn. unter Rückfluß, läßt abkühlen, löst das ausgeschiedene KBr in verd. Schwefelsäure, trennt die organische Phase ab und schüttelt die wäßrige Schicht einmal mit Äther aus. Die vereinigten organischen Phasen werden neutral gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel im

Wasserstrahlvakuum abgezogen. Den öligen Rückstand destilliert man im Hochvakuum, wobei man 29 g (79% d.Th.) eines schwach gelb gefärbten Öls vom Sdp.$_{0,03}$ 139-145° erhält.

4,640 mg Subst.	11,885 mg CO_2	3,190 mg H_2O
$C_{17}H_{22}O_4$ (290,4)	Ber. C 70,32	H 7,64
	Gef. C 69,95	H 7,70

$\Delta^{1(1')}$-2-Carbäthoxy-6-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIb)

28 g XLb werden in einer 500-ccm-Polyäthylenflasche mit 150 ccm wasserfreier Flußsäure übergossen, wobei sich die Substanz unter intensiver Rotfärbung löst. Man läßt unter öfterem Umschütteln 4 Stdn. bei -10° stehen und gießt anschließend auf 400 g zerkleinertes Eis, das sich in einem 2l-Polyäthyleneimer befindet. Nun fügt man dem Gemisch 200 ccm Äther zu, trägt die beiden flüssigen Phasen in eine 1-l-Polyäthylenspritzflasche ein und drückt mittels des Spritzflaschenaufsatzes die untere - wässrige - Phase heraus. Die Ätherschicht wird in einem Polyäthylengefäß gesammelt, während die wässrige Phase wieder in die Spritzflasche gegossen und erneut nach der oben geschilderten Art mit Äther ausgeschüttelt wird. Die vereinigten ätherischen Phasen werden in der Polyäthylenspritzflasche neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das beim Abdestillieren des Äthers erstarrende , schwach gelb gefärbte Produkt (18 g oder 69,5% d.Th.) wird aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 73-74°; Ausb. 13,5 g (50% d.Th.). Nach nochmaligem Umkristallisieren liegt der Schmp. bei 75,5-76,5°.

5,197 mg Subst.	14,235 mg CO_2	3,4oo mg H_2O
$C_{17}H_{2o}O_3$ (272,3)	Ber. C 74,97	H 7,4o
	Gef. C 74,8o	H 7,32

$\Delta^{1(1')}$-6-Methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (LIIIb)

In einem kleinen Kölbchen löst man 2,o g Ätzkali in 1 ccm Wasser, gibt dazu die heiße Lösung von 1,o g XLIb in 2,7 ccm Äthanol und erhitzt das Ganze unter Rückfluß 1 Stde. auf dem Wasserbad und dann noch 2 Stdn. in einem Ölbad von 14o-16o°. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 15 ccm Wasser, filtriert von wenig Ungelöstem ab und säuert unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure an. Man nutscht die äußerst feinkristallin ausgefallene Säure ab, saugt so gut wie möglich trocken und trocknet noch den stark wasserhaltigen Brei über Nacht im Vakuumexsiccator über Calciumchlorid. Es werden o,89 g (99% d.Th.) Rohprodukt vom Schmp. 172-173° erhalten. Zur Analyse wird aus 4o-proz. Essigsäure umkristallisiert, abgenutscht und bei 1 oo°/12mm getrocknet. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 1 74-175° unter CO_2-Abspaltung.

4,618 mg Subst.	12,525 mg CO_2	2,68o mg H_2O
$C_{15}H_{16}O_3$ (244,3)	Ber. C 73,75	H 6,6o
	Gef. C 74,oo	H 6,49

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-6-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIIb)

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 25o-ccm-Dreihalskolben werden 19o mg $LiAlH_4$ in 3o ccm absol. Äther suspendiert. Dann wird eine Lösung von 2,72 g XLIb in 2o ccm absol. Äther unter Rühren langsam zugetropft; anschließend wird noch 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zur Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels werden einige Kubikzentimeter Wasser unter Eiskühlung und Rühren vorsichtig zugetropft. Mit verd. Schwefelsäure macht man die wässrige Schicht schwach sauer, trennt sie von der organischen Phase ab und äthert sie zweimal nach. Die vereinigten ätherischen Phasen wäscht man neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert den Äther ab.
Man erhält 2,2g (96% d.Th.), die nach dem Umkristallisieren aus 5o-proz. Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 91 -92° anfallen.

5,o89 mg Subst.	14,56o mg CO_2	3,5oo mg H_2O
$C_{15}H_{18}O_2$ (23o,3)	Ber. C 78,23	H 7,88
	Gef. C 78,o9	H 7,7o

2-Hydroxymethyl-6-methoxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIVb)

1,15 g $\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-6-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIIb) werden in 5o ccm absol. Äthanol gelöst, mit etwa 1oo mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der berechneten

Wasserstoffmenge ist nach 5 Min. beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel ab. Man erhält als Rückstand eine zähe Flüssigkeit, die beim Anreiben mit wenig Äther allmählich erstarrt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 5o-proz. Methanol kristallisiert die Substanz in feinen Nädelchen vom Schmp. 95,5-96°.

4,772 mg Subst.	13,575 mg CO_2	3,68o mg H_2O
$C_{15}H_{2o}O_2$ (232,3)	Ber. C 77,55	H 8,68
	Gef. C 77,65	H 8,63

6-Methoxy-1.2-cyclopenteno-naphthalin (LVb)

4oo mg LIIIb werden mit 1oo mg 3o-proz. Pd/C gut vermischt und in einem 25-ccm-Spitzkolben mit aufgesetztem Steigrohr in einem KNO_3-Bad auf 32o-33o° erhitzt. Die Decarboxylierung und Dehydrierung setzt bei 3oo° unter lebhafter Gasentwicklung ein und ist nach 3o Min. beendet. Man läßt erkalten, löst anschließend in Benzol und filtriert vom Katalysator ab. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben 22o mg (69% d.Th.) schwach gelb gefärbte Kristalle, die nach dem Sublimieren im Ölbad bei 9o°/o,o1mm bei 85,5-87° schmelzen. Aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 92,5-93,5°.

4,738 mg Subst.	14,725 mg CO_2	3,1oo mg H_2O
$C_{14}H_{14}O$ (198,2)	Ber. C 84,81	H 7,12
	Gef. C 84,81	H 7,32

2-[ß-(m-Methoxy)-phenäthyl]-2-carbäthoxy-cyclohexanon-(1) (XIIb)

8,5 g granuliertes Kalium in 2oo ccm absol. Xylol werden mit der Lösung von 5o,7 g Cyclohexanon-(1)-carbonsäure-(2)-äthylester in 1oo ccm absol. Xylol versetzt. Nach beendeter Umsetzung wird eine Stde. im Ölbad gekocht; dann fügt man - ohne das Sieden zu unterbrechen - 27 g ß-(m-Methoxy)-phenäthylbromid zu. Man erhitzt 4o Stdn. unter Rückfluß, läßt abkühlen, löst das ausgeschiedene KBr in verd. Schwefelsäure, trennt die organische Phase ab und schüttelt die wässrige einmal mit Äther aus. Die vereinigten organischen Phasen werden neutral gewaschen, getrocknet und die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Den öligen Rückstand destilliert man im Hochvakuum, wobei man 31 g (81% d.Th.) eines farblosen Öls vom $Sdp._{0,03}$ 142-143° erhält.

4,698 mg Subst.	12,18o mg CO_2	3,42o mg H_2O
$C_{18}H_{24}O_4$ (3o4,4)	Ber. C 71,o2	H 7,95
	Gef. C 7o,74	H 8,15

$\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-8a-carbäthoxy-6.7.8.8a.9.1o-hexahydro-phenanthren (XIIIb)

2o g XIIb werden sowohl mit Flußsäure als auch mit konz. Schwefelsäure zu XIIIb cyclisiert.

a) Der Ringschluß mit Flußsäure wird analog XLIb durchgeführt: Ausbeute 12 g (63,5% d.Th.); aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 86,5°.

b) Ringschluß mit konz. Schwefelsäure:

In einem 5oo-ccm-Dreihalskolben - versehen mit Rührer, Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr - läßt man zu einer auf -15 bis -2o° abgekühlten Lösung von 2og XIIb in 1oo ccm Äther bei Aceton/Trockeneis-Kühlung langsam unter Rühren 2oo ccm konz. Schwefelsäure zutropfen. Dabei tritt eine intensive Rotfärbung der Reaktionslösung auf. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 3-4 Stdn. bei einer Außentemperatur von -2o bis -25°. Dann gießt man das Reaktionsgemisch auf 5oo g zerkleinertes Eis, wobei eine farblose kristalline Substanz ausfällt. Man nimmt in viel Äther auf, trennt die organische Phase ab und schüttelt zweimal mit Äther aus. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab. Der feste, kristalline Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 13 g (7o% d.Th.); farblose Kristalle vom Schmp. 86,5°.

4,934 mg Subst.	13,56o mg CO_2	3,37o mg H_2O
$C_{18}H_{22}O_3$ (286,4)	Ber. C 75,49	H 7,74
	Gef. C 75,51	H 7,64

$\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-6.7.8.8a.9.1o-hexahydro-phenanthren-carbonsäure-(8a) (LIVb)

In einem kleinen Kölbchen löst man 2,o g Ätzkali in 1 ccm Wasser, gibt dazu die heiße Lösung von 1,o g XIIIb in 2,5 ccm Äthanol, erhitzt das Ganze unter Rückfluß 1 Stde. auf dem Wasserbad und dann noch 2 Stdn. im Ölbad von 14o-16o°. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 15 ccm Wasser, filtriert von wenig Ungelöstem ab und läßt die wässrige Lösung in 2o ccm verd. Salzsäure unter Rühren und Eiskühlung eintropfen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, getrocknet und aus

8o-proz. Essigsäure umkristallisiert. Ausb. o,88 g (97% d.Th.) vom Schmp.165-166° unter CO_2-Abspaltung.

4,691 mg Subst.	12,8o4 mg CO_2	2,86o mg H_2O
$C_{16}H_{18}O_3$ (258,3)	Ber. C 74,39	H 7,o2
	Gef. C 74,72	H 6,82

$\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-8a-hydroxymethyl-6.7.8.8a.9.1o-hexahydro-phenanthren (XLIIIb)

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 25o-ccm-Dreihalskolben werden 38o mg $LiAlH_4$ in 4o ccm absol. Äther suspendiert. Dann wird eine Lösung von 5 g $\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-8a-carbäthoxy-6.7.8.8a.9.1o-hexahydro-phenanthren (XIIIb) in 5o ccm absol. Äther unter Rühren langsam zugetropft; anschließend wird noch 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zur Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels werden einige Kubikzentimeter Wasser unter Eiskühlung und Rühren vorsichtig zugetropft. Mit ver. Schwefelsäure macht man die wässrige Schicht schwach sauer, trennt sie von der organischen Phase ab und äthert sie zweimal nach. Die vereinigten ätherischen Phasen wäscht man neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert den Äther ab.
Ausb. 4,1 g (97% d.Th.); nach dem Umkristallisieren aus Äthanol farblose Nadeln vom Schmp. 117-118°.

5,135 mg Subst.	14,8oo mg CO_2	3,84o mg H_2O
$C_{16}H_{2o}O_2$ (244,3)	Ber. C 78,65	H 8,25
	Gef. C 78,65	H 8,37

2-Methoxy-8a-hydroxymethyl-5a.5.6.7.8.8a.9.1o-octahydro-phenanthren (XLVb)

1 g $\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-8a-hydroxymethyl-6.7.8.8a.9.1o-hexahydro-phenanthren (XLIIIb) wird in 5o ccm absol. Äthanol gelöst, mit etwa 1oo mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge ist nach wenigen Minuten beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel ab. Der kristalline Rückstand wird zweimal aus 8o-proz. Methanol umkristallisiert, wobei man farblose Nadeln vom Schmp. 125-126,5 erhält.

4,9o8 mg Subst.	14,o25 mg CO_2	3,98o mg H_2O
$C_{15}H_{22}O_2$ (246,3)	Ber. C 78,o1	H 9,oo
	Gef. C 78,oo	H 9,o8

2-Methoxy-phenanthren (LVIb)

5oo mg LIVb werden mit 15o mg 3o-proz. Pd/C gut vermischt und in einem 25-ccm-Spitzkolben mit aufgesetztem Steigrohr im KNO_3-Bad auf 32o-33o° erhitzt. Die Decarboxylierung setzt bei etwa 28o° ein und ist nach 3o Min. beendet. Das Reaktionsgut wird in Benzol gelöst, vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Es verbleiben 36o mg (9o% d.Th.) farblose Blättchen, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 99,5° (Lit. [28]: Schmp. 99°) schmelzen.

4,785 mg Subst.	15,155 mg CO_2	2,5oo mg H_2O
$C_{15}H_{12}O$ (2o8,2)	Ber. C 86,51	H 5,81
	Gef. C 86,44	H 5,85

Pikrat von LVIb:

2oo mg LVIb werden in 7 ccm absol. Äthanol gelöst und zu 6 ccm einer kaltgesättigten, äthanolischen Pikrinsäurelösung gegeben und das Ganze kurz aufgekocht. Beim Erkalten kristallisieren feine, gelbe Nadeln aus, die nach dem Abnutschen und Trocknen (56°/12mm) bei 124,5° (Lit. [28]: 124,5°) schmelzen.

3,156 mg Subst.	o,268 ccm N_2	27°/728mm
$C_{21}H_{15}N_3O_8$ (437,3)	Ber. N 9,61	
	Gef. N 9,26	

$\Delta^{1(1')}$-1.2-Cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (LIIIa)

In einem kleinen Kölbchen löst man 2,5 g Ätzkali in 1 ccm Wasser, gibt dazu die heiße Lösung von 1,o g XLIa [24] in 2,5 ccm Äthanol und erhitzt das Ganze 3 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 15 ccm Wasser, filtriert von wenig Ungelöstem ab und säuert unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure an. Man nutscht die feinkristalline Ausfällung ab und kristallisiert aus 8o-proz. Essigsäure um.
Ausb. 86o mg (97% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 194°.

4,92o mg Subst.	14,o8o mg CO_2	2,87o mg H_2O
$C_{14}H_{14}O_2$ (214,2)	Ber. C 78,11	H 6,53
	Gef. C 78,48	H 6,59

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIIa)

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 25o-ccm-Dreihalskolben wird 1 g $LiAlH_4$ in 5o ccm absol. Äther suspendiert. Dann wird eine Lösung von 7 g XLIa [24] in 5o ccm absol. Äther unter Rühren langsam zugetropft; anschließend wird noch 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Zur Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels werden einige Kubikzentimeter Wasser unter Eiskühlung und Rühren vorsichtig zugetropft. Mit verd. Schwefelsäure macht man die wässrige Schicht schwach sauer, trennt sie von der organischen Phase ab und äthert sie zweimal nach. Die vereinigten ätherischen Phasen wäscht man neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Ausb. 5,6 g (96% d.Th.); nach dem Umkristallisieren aus wenig 7o-proz. Methanol schmilzt die Substanz bei 83,5°.

5,235 mg Subst.	16,o7o mg CO_2	3,75o mg H_2O
$C_{14}H_{16}O$ (2oo,3)	Ber. C 83,96	H 8,o5
	Gef. C 83,8o	H 8,o2

2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIVa)

2 g $\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLIIa) werden in 5o ccm absol. Äthanol gelöst, mit 2oo mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der theoretischen Wasserstoffmenge ist nach 2 Min. beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab. Der ölige Rückstand wird mit wenig Äther angerieben, worauf alsbald Kristallisation eintritt. Aus Petroläther erhält

man farblose Kristalle vom Schmp. 88,5-89°.

4,962 mg Subst.	15,1oo mg CO_2	3,89o mg H_2O
$C_{14}H_{18}O$ (2o2,3)	Ber. C 83,12	H 8,97
	Gef. C 83,3o	H 8,8o

$\Delta^{5(5a)}$-8a-Carbäthoxy-6.7.8.8a.9.1o-hexahydro-phenanthren (XIIIa)

In einem 5oo-ccm-Dreihalskolben - versehen mit Rührer, Tropftrichter und $CaCl_2$-Rohr - läßt man zu einer auf -15 bis -2o° abgekühlten Lösung von 25 g XIIa in 1oo ccm Äther bei Aceton/Trockeneis-Kühlung langsam unter Rühren 2oo ccm konz. Schwefelsäure zutropfen. Dabei tritt eine intensive Violettfärbung der Reaktionslösung auf. Nach beendeter Zugabe rührt man noch 3-4 Stdn. bei einer Außentemperatur von -2o bis -25°. Dann gießt man das Reaktionsgut auf 5oo g zerkleinertes Eis, wobei eine farblose, kristalline Substanz ausfällt. Man nimmt in viel Äther auf, trennt die organische Schicht ab und schüttelt zweimal mit Äther aus. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab. Der feste, kristalline Rückstand, der manchmal erst beim Anreiben mit Äther kristallisiert, wird aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 13 g (57% d.Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 67,5-68°.

4,869 mg Subst.	14,185 mg CO_2	3,48o mg H_2O
$C_{17}H_{2o}O_2$ (256,3)	Ber. C 79,65	H 7,86
	Gef. C 79,53	H 8,oo

$\Delta^{5(5a)}$-6.7.8.8a.9.1o-Hexahydro-phenanthren-carbonsäure-(8a) (LIVa)

In einem kleinen Kölbchen löst man 2,5 g Ätzkali in 1 ccm Wasser, gibt dazu die heiße Lösung von 1 g XIIIa in 3 ccm Äthanol und erhitzt das Ganze 3 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 2o ccm Wasser, filtriert von wenig Ungelöstem ab und säuert unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure an. Man nutscht die feinkristalline Fällung ab und kristallisiert aus 8o-proz. Essigsäure um. Ausb. 85o mg (95% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 183-184°.

4,861 mg Subst.	14,o65 mg CO_2	3,o2o mg H_2O
$C_{15}H_{16}O_2$ (228,3)	Ber. C78,92	H 7,o6
	Gef. C 78,98	H 6,95

$\Delta^{5(5a)}$-8a-Hydroxymethyl-6.7.8.8a.9.1o-hexahydro-phenanthren (XLIIIa)

In eine Suspension von 1,4 g $LiAlH_4$ in 5o ccm absol. Äther wird eine Lösung von 1o g XIIIa in 5o ccm absol. Äther unter Rühren langsam zugetropft; anschließend wird 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt analog XLIIa. Ausb. 7,9 g (95% d.Th.); aus 7o-proz. Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 93-94°.

4,821 mg Subst.	14,895 mg CO_2	3,68o mg H_2O
$C_{15}H_{18}O$ (214,3)	Ber. C 84,o7	H 8,47
	Gef. C 84,3o	H 8,54

8a-Hydroxymethyl-5a.5.6.7.8.8a.9.1o-octahydro-phenanthren (XLVa)

1 g XLIIIa wird in 2o ccm absol. Äthanol gelöst, mit 1oo mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge ist nach kurzer Zeit beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab. Der ölige Rückstand wird mit Äther angerieben, worauf alsbald Kristallisation erfolgt.
Aus 7o-proz. Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 93°.

5,182 mg Subst.	15,795 mg CO_2	4,33o mg H_2O
$C_{15}H_{2o}O$ (216,3)	Ber. C 83,28	H 9,32
	Gef. C 83,21	H 9,35

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-tosylat (XXVIIa)

5 g $\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren [19] (VIa) werden in 3o ccm trockenem Pyridin gelöst und unter Schütteln und Eiskühlung zu 7,7 g p-Toluolsulfosäurechlorid in 1o ccm trockenem Pyridin zugetropft. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgut weitere 2o Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Es scheiden sich feine Kristalle von Pyridinhydrochlorid ab. Anschließend gießt man das Reaktionsgemisch auf 2o ccm konz. Schwefelsäure und 2oo g zerkleinertes Eis. Der kristalline Niederschlag wird abgenutscht, getrocknet und aus n-Butanol

umkristallisiert. Man erhält 7,3 g (9o% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp.134-135° unter Grünfärbung.

4,855 mg Subst.	13,21o mg CO_2	2,67o mg H_2O	
7,16o mg Subst.	3,9oo mg $BaSO_4$		
$C_{25}H_{24}O_3S$ (4o4,5)	Ber. C 74,23	H 5,98	S 7,92
	Gef. C 74,26	H 6,16	S 7,63

14-Dehydro-equilenan (XXVa)

Zu einer Suspension von 1 g $LiAlH_4$ in 15o ccm absol. Di-n-butyläther werden unter Rühren 6 g XXVIIa eingetragen. Das Ölbad wird hierauf vorsichtig bis 1oo° hochgeheizt, wobei die Reaktion einsetzt. Man nimmt das Bad weg, läßt die Reaktion abklingen und geht nun mit dem Ölbad auf 13o-135°. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 3-4 Stdn. gerührt. Die Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels muß vorsichtig mit wenig Wasser geschehen. Die wäßrige Phase wird mit verd. Schwefelsäure schwach sauer gemacht, vom Unlöslichen abgesaugt und der Rückstand mit Benzol/Äther (1:1) gut ausgewaschen. Die organische Schicht wird im Scheidetrichter gut abgetrennt, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der ölige Rückstand im Hochvakuum destilliert. $Sdp._{0,02}$ 152-153°; farblose, geruchlose Flüssigkeit, die nach einigem Stehenlassen erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 87-87,5° schmilzt. Ausb. 2,5 g (8o% d.Th.). Schmp. nach A.L.WILDS und Mitarbb. [36]: 87,5-88°.

a) flüssige Substanz:

4,432 mg Subst.	14,97o mg CO_2	3,o6 mg H_2O
$C_{18}H_{18}$ (234,3)	Ber. C 92,26	H 7,74
	Gef. C 92,21	H 7,73

b) feste Substanz:

4,386 mg Subst.	14,815 mg CO_2	2,94o mg H_2O
$C_{18}H_{18}$ (234,3)	Ber. C 92,26	H 7,74
	Gef. C 92,19	H 7,51

Pikrat von XXVa:

2oo mg XXVa werden in 2 ccm Äthanol gelöst, zu 2 ccm einer kaltgesättigten äthanolischen Pikrinsäurelösung gegeben und das Ganze kurz aufgekocht. Beim Erkalten kristallisieren rotbraune Nadeln vom Schmp. 1o8-1o9,5°. (Lit. [36]: Schmp. 11o°).

4,796 mg Subst.	1o,85o mg CO_2	1,97o mg H_2O	
3,o98 mg Subst.	o,256 ccm N_2	28°/714mm	
$C_{24}H_{21}N_3O_7$ (463,4)	Ber. C 62,2o	H 4,57	N 9,o7
	Gef. C 61,73	H 4,6o	N 9,8o

trans-Equilenan (XVIa)

1 g 14-Dehydroequilenan (XXVa) wird in 5o ccm absol. Äthanol gelöst, mit etwa 15o mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff ist nach kurzer Zeit beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab. Das erhaltene zähe

Öl wird mit wenig Äthanol angerieben, bis es kristallin erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man farblose Kristalle vom Schmp. 76-78° (Lit. [34]: Schmp. 73-75°).

4,325 mg Subst,	14,505 mg CO_2	3,260 mg H_2O
$C_{18}H_{20}$ (236,3)	Ber. C 91,47	H 8,53
	Gef. C 91,54	H 8,44

2-[ß-(Naphthyl-(1))-äthyl]-2-carbäthoxy-cyclopentanol-(1) (XXXa)

Zu einer Suspension von 3,8 g $NaBH_4$ in 50 ccm absol. Äthanol wird eine Lösung von 10 g IIIa hinzugefügt; es setzt sofort heftige Gasentwicklung ein. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit etwa 300 ccm Wasser versetzt und die organische Phase mit NaCl ausgesalzen. Das ausgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, im Scheidetrichter abgetrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Phasen werden mit Kochsalzlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückgebliebene zähe Öl wird im Hochvakuum destilliert. Ausb. 8,5 g (85% d.Th.) farbloses, zähes Öl vom $Sdp._{0,001}$ 159-162°.

3,303 mg Subst.	9,280 mg CO_2	2,180 mg H_2O
$C_{20}H_{24}O_3$ (312,4)	Ber. C 76,89	H 7,74
	Gef. C 76,67	H 7,39

2-[ß-(Naphthyl-(1))-äthyl]-2-hydroxymethyl-cyclo-pentanol-(1) (XXXb)

In einem mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 5oo-ccm-Dreihalskolben werden 3,8 g $LiAlH_4$ in 15o ccm absol. Äther suspendiert. Dann wird eine Lösung von 1o g IIIa in 1oo ccm absol. Äther unter Rühren langsam zugetropft und anschließend noch 3 Stdn. auf dem Wasserbad gerückflußt. Die Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels geschieht unter Rühren und Eiskühlung, indem man zuerst 4 ccm Wasser, anschließend 4 ccm 15-proz. Natronlauge und zuletzt 12 ccm Wasser zutropft. Man saugt ab, wäscht den Rückstand gut mit Äther aus, trocknet den Äther über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Der kristalline Rückstand wird aus 7o-proz. Methanol umkristallisiert.
Ausb. 5 g (55% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 131-133°.

4,747 mg Subst.	13,84o mg CO_2	3,54o mg H_2O
$C_{18}H_{22}O_2$ (27o,4)	Ber. C 79,96	H 8,2o
	Gef. C 79,54	H 8,35

$\Delta^{1(1')}$-2-Carbäthoxy-1'-brom-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (XXXIII)

Zu einer Lösung von 1 g Va in 2o ccm Äther und 2o ccm Eisessig läßt man unter Rühren und Eis/Kochsalzkühlung eine Lösung von 54o mg Brom in 1o ccm Eisessig langsam zutropfen, wobei das Brom entfärbt wird. Nach beendeter Zugabe wartet man das Verschwinden der Bromfarbe ab, bevor man das Reaktionsgut in 2oo ccm Wasser schüttet.

Man äthert die wässrige Schicht dreimal aus, wäscht den Äther erst mit verdünnter, kalter Natriumbicarbonatlösung und anschließend mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat zieht man den Äther im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur ab. Die verbliebene feste Substanz, die an der Luft raucht (HBr-Abspaltung!), wird zweimal aus Äthanol umkristallisiert, wobei man farblose Kristalle vom Schmp.131-132° erhält; Ausb. 900 mg (70% d.Th.).

4,936 mg Subst. 11,720 mg CO_2 2,340 mg H_2O
4,228 mg Subst. 0,923 mg Br

$C_{20}H_{19}BrO_2$ (371,3) Ber. C 64,70 H 5,15 Br 21,52
Gef. C 64,78 H 5,31 Br 21,83

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-7-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren-tosylat (XXVIIb)

5 g $\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-7-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-phenanthren (VIb) werden in 30 ccm trockenem Pyridin gelöst und unter Schütteln und Eiskühlung zu 7,6 g p-Toluolsulfonsäurechlorid in 10 ccm trockenem Pyridin getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgut weitere 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend gießt man auf 20 ccm konz. Schwefelsäure und 200 g zerkleinertes Eis. Der kristalline Niederschlag wird abgenutscht, getrocknet und aus n-Butanol umkristallisiert. Man erhält 7 g (95% d.Th.) schwach gelb gefärbte Kristalle vom Schmp. 142° (Zers.).

4,568 mg Subst. 12,060 mg CO_2 2,430 mg H_2O
10,067 mg Subst. 5,050 mg $BaSO_4$

$C_{26}H_{26}O_4S$ (434,4)	Ber. C 71,89	H 6,05	S 7,38
	Gef. C 72,05	H 5,95	S 6,89

17-Desoxo-14-dehydro-equilenin-methyläther (XXVb)

In eine Suspension von 1 g $LiAlH_4$ in 100 ccm absol. Di-n-butyläther werden unter Rühren 7 g XXVIIb eingetragen. Das Ölbad wird hierauf vorsichtig auf 100° geheizt, wobei die Reaktion einsetzt. Man entfernt das Bad, läßt die Reaktion abklingen und heizt anschließend das Bad auf 130-135°. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 3-4 Stdn. gerührt. Die Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels muß vorsichtig mit wenig Wasser geschehen. Die wässrige Schicht wird mit verd. Schwefelsäure schwach sauer gemacht, vom Unlöslichen abgesaugt und der Rückstand mit Benzol/Äther (1:1) gut ausgewaschen. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum wird der braune, feste Rückstand aus Methanol umkristallisiert.
Ausb. 3,3 g (80% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 134-135° (Lit. [36]: Schmp. 122,5-123°). Die Verbindung läßt sich auch durch Sublimation im Hochvakuum gut reinigen.

5,045 mg Subst.	15,930 mg CO_2	3,420 mg H_2O
$C_{19}H_{20}O$ (264,3)	Ber. C 86,32	H 7,63
	Gef. C 86,20	H 7,59

trans-17-Desoxo-equilenin-methyläther (XVIb)

150 mg 17-Desoxo-14-dehydro-equilenin-methyläther (XXVb) werden in 70 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 100 mg 30-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei R a u m t e m p e r a t u r hydriert. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff ist innerhalb kurzer Zeit beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab. Der kristalline Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert:

1x aus Methanol Schmp. 116-118°
2x aus Methanol Schmp. 120-121°
3x aus Methanol Schmp. 120-121°

Ausb. 130 mg farblose Kristalle vom Schmp. 120-121° (Lit. [36]: Schmp. 120-121°).

5,113 mg Subst.	16,065 mg CO_2	3,960 mg H_2O
$C_{19}H_{22}O$ (266,4)	Ber. C 85,67	H 8,33
	Gef. C 85,77	H 8,67

cis-17-Desoxo-equilenin-methyläther (XVIc)

150 mg 17-Desoxo-14-dehydro-equilenin-methyläther (XXVb) werden in 70 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 100 mg 30-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei 60-65° hydriert. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff verläuft schnell. Man filtriert vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab. Der kristalline Rückstand wird aus viel Methanol umkristallisiert, die Lösung abgekühlt, die ausgefallenen Kristalle abgenutscht und die Mutterlauge gesammelt.

Man wiederholt diesen Vorgang dreimal, bis man den reinen trans-17-Desoxo-equilenin-methyläther vom Schmp. 120-121° erhält (95 mg).
Die gesammelten Mutterlaugen werden nun vereinigt, das Lösungsmittel abgezogen und das zurückgebliebene zähe Öl mit wenig Methanol angerieben, worauf es auskristallisiert. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus wenig Methanol erhält man 45 mg cis-17- Desoxo-equilenin-methyläther als farblose Kristalle vom Schmp.73-74° (Lit. [36]: Schmp. 73,7-74,6[9]).

4,981 mg Subst.	15,605 mg CO_2	3,630 mg H_2O
$C_{19}H_{22}O$ (266,4)	Ber. C 85,67	H 8,33
	Gef. C 85,48	H 8,16

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen-tosylat (XXXVIIa)

13 g $\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen (XXXVIa) werden in 100 ccm trockenem Pyridin gelöst und unter Schütteln und Eiskühlung zu 8 g p-Toluolsulfosäurechlorid in 30 ccm trockenem Pyridin getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgut weitere 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend gießt man auf 25 ccm konz. Schwefelsäure und 200 g zerkleinertes Eis. Der kristalline Niederschlag wird abgenutscht, getrocknet und aus n-Butanol umkristallisiert.
Ausb. 15 g (75% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 137-137,5° (Zers.).

4,375 mg Subst.	12,035 mg CO_2	2,490 mg H_2O
9,914 mg Subst.	5,300 mg $BaSO_4$	

$C_{26}H_{26}O_3S$ (418,5)	Ber. C 74,7o	H 6,26	S 7,79
	Gef. C 75,o5	H 6,37	S 7,34

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Methyl-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen (XXXVIIIa)

In eine Suspension von 1 g $LiAlH_4$ in 3oo ccm absol. Di-n-butyläther werden unter Rühren 6 g XXXVIIa eingetragen. Das Ölbad wird hierauf vorsichtig auf 1oo° geheizt, wobei Reaktion einsetzt. Man entfernt das Bad, läßt die Reaktionsabklingen und heizt anschließend das Bad auf 13o-135°. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 4-5 Stdn. gerührt. Die Zersetzung des überschüssigen Reduktionsmittels muß vorsichtig mit wenig Wasser erfolgen. Die wässrige Phase wird mit verd. Schwefelsäure schwach sauer gemacht, vom Unlöslichen abgesaugt und der Rückstand mit Benzol/Äther (1:1) gut ausgewaschen. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt, neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum erhält man ein zähes, farbloses Öl, das im Hochvakuum destilliert wird.
Ausb. 3 g (84% d.Th.) farbloses, zähes Öl vom Sdp.$_{0,01}$ 163-164°.

4,325 mg Subst.	14,55o mg CO_2	3,13o mg H_2O
$C_{19}H_{2o}$ (248,3)	Ber. C 91,88	H 8,12
	Gef. C 91,84	H 8,1o

Pikrat von XXXVIIIa :

5o mg XXXVIIIa werden in 1 ccm absol. Äthanol gelöst, zu 1 ccm einer kaltgesättigten äthanolischen Pikrinsäurelösung gegeben und das Ganze kurz aufgekocht. Man

läßt abkühlen, saugt die rotbraunen Kristalle ab und kristallisiert einmal aus wenig absol. Äthanol um. Die feinen, rotbraunen Kristallnadeln schmelzen bei 111-112°.

3,830 mg Subst.	8,815 mg CO_2	1,670 mg H_2O	
2,997 mg Subst.	0,248 ccm N_2	29°/713mm	
$C_{25}H_{23}N_3O_7$ (477,5)	Ber. C 62,88	H 4,86	N 8,80
	Gef. C 62,83	H 4,88	N 8,77

4a-Methyl-1a.1.2.3.4.4a.5.6-octahydro-chrysen (XXXIXa)

1 g XXXVIIIa wird in 70 ccm absol. Äthanol gelöst, mit etwa 100 mg 30-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelbirne bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge ist nach wenigen Minuten beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbad ab. Der kristalline Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert, wobei man farblose Blättchen vom Schmp. 144-145° erhält.

4,798 mg Subst.	16,040 mg CO_2	3,820 mg H_2O
$C_{19}H_{22}$ (250,4)	Ber. C 91,14	H 8,86
	Gef. C 91,24	H 8,91

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-9-methoxy-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen-tosylat (XXXVIIb)

8 g $\Delta^{1(1a)}$-4a-Hydroxymethyl-9-methoxy-2.3.4.4a.5.6-hexahydro-chrysen (XXXVIb) werden in 70 ccm trockenem Pyridin gelöst und unter Schütteln und Eiskühlung zu

7,5 g p-Toluolsulfosäurechlorid in 4o ccm trockenem Pyridin getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgut weitere 15 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend gießt man auf 2o ccm konz. Schwefelsäure und 2oo g zerkleinertes Eis. Der kristalline Niederschlag wird abgenutscht, getrocknet und aus n-Butanol umkristallisiert.
Ausb. 7,8 g (65% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 139-14o° (Zers.).

5,o49 mg Subst.	13,415 mg CO_2		2,88o mg H_2O
9,7o6 mg Subst.	4,94o mg $BaSO_4$		
$C_{27}H_{28}O_4S$ (448,5)	Ber. C 72,29	H 6,29	S 7,14
	Gef. C 72,53	H 6,39	S 6,99

$\Delta^{1(1a)}$-4a-Methyl-9-methoxy-2.3.4.4a.5.6-hexahydrochrysen (XXXVIIIb)

In eine Suspension von 1,5 g $LiAlH_4$ in 3oo ccm absol. Di-n-butyläther werden unter Rühren 6 g XXXVIIb eingetragen. Das Ölbad wird hierauf auf 1oo° geheizt, wobei die Reaktion einsetzt. Man rührt 1 Stde. bei dieser Temperatur und geht anschließend mit dem Ölbad auf 13o-135°. Nach weiteren 4 Stdn. läßt man abkühlen und zersetzt vorsichtig unter starkem Rühren mit wenig Wasser das überschüssige Reduktionsmittel, macht mit verd. Schwefelsäure schwach sauer, saugt vom Unlöslichen ab, wäscht gut mit einem Benzol/Äther-Gemisch (1:1) aus, trennt die organische Phase im Scheidetrichter ab und wäscht neutral. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat zieht man das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab und destilliert den öligen Rückstand im Hochvakuum.

Man erhält 3 g (85% d.Th.) farbloses, zähes Öl vom Sdp.$_{0,05}$ 198-200°, das beim Stehenlassen erstarrt. Aus Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 123-124°.

4,476 mg Subst.	14,075 mg CO_2	3,100 mg H_2O
$C_{20}H_{22}O$ (278,4)	Ber. C 86,28	H 7,79
	Gef. C 85,84	H 7,75

Pikrat von XXXVIIIb :

50 mg XXXVIIIb werden in wenig absol. Äthanol gelöst, zu 1 ccm einer kaltgesättigten äthanolischen Pikrinsäurelösung gegeben und das Ganze kurz aufgekocht. Man läßt abkühlen, saugt die rotbraunen Kristalle ab und kristallisiert einmal aus wenig absol. Äthanol um. Die feinen, dunkelrotbraunen Nadeln schmelzen bei 134,5-135°.

4,900 mg Subst.	11,055 mg CO_2		2,100 mg H_2O
3,113 mg Subst.	0,230 ccm N_2		27°/714 mm
$C_{26}H_{25}N_3O_8$ (507,5)	Ber. C 61,53	H 4,97	N 8,28
	Gef. C 61,58	H 4,80	N 7,90

4a-Methyl-9-methoxy-1a.1.2.3.4.4a.5.6-octahydrochrysen (XXXIXb)

278 mg XXXVIIIb werden in 70 ccm absol. Äthanol gelöst, mit 100 mg 30-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei 30-35° hydriert. Nach beendeter Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge wird vom Katalysator abfiltriert, mit Äthanol nachgewaschen und das Lösungsmittel auf dem Wasserbad abdestilliert. Der kristalline Rückstand wird zweimal aus Methanol umkristallisiert, wobei man farblose Kristalle vom Schmp.128,5-130° erhält.

4,986 mg Subst.	15,655 mg CO_2	3,76o mg H_2O
$C_{2o}H_{24}O$ (28o,4)	Ber. C 85,66	H 8,63
	Gef. C 85,7o	H 8,44

$\Delta^{1(1')}$-2-Chlormethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (LII) (roh)

In einem 25o-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Rohr, werden zu einer Lösung von 16,6 g XLIIa in 5o ccm absol. Benzol 11,1 g Thionylchlorid unter Rühren und Eiskühlung getropft. Die anfangs farblose Lösung färbt sich braun. Nach dem Zutropfen entfernt man die Kühlung und erhitzt auf dem Wasserbad zum Sieden, wobei bei 2o° Gasentwicklung einsetzt und die Farbe nach Rot umschlägt; es wird 3 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Man läßt abkühlen, gießt auf 1oo g zerkleinertes Eis und 5o ccm Wasser und trennt die benzolische Phase ab. Die wässrige Schicht wird dreimal mit je 5o ccm Benzol ausgeschüttelt, die benzolischen Phasen vereinigt, zuerst mit 5-proz. Natronlauge schwach alkalisch und dann mit Wasser neutral gewaschen. Man trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Das zurückgebliebene Öl [8,1 g (45 % d.Th.)] zeigt im Hochvakuum einen $Sdp._{0,05}$ von 138-145° bzw. $Sdp._{0,01}$ 113-116°.

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-tosylat (XLVIa)

5 g XLIIa werden in 3o ccm absol. Pyridin gelöst und unter Umschütteln und Eiskühlung zu 6 g p-Toluolsulfosäurechlorid in 1o ccm trockenem Pyridin getropft.

Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgut weitere 2o Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Es scheiden sich feine Kristalle von Pyridinhydrochlorid ab. Anschliessend gießt man auf 2o ccm konz. Schwefelsäure und 2oo g zerkleinertes Eis, wobei ein zähes Öl ausfällt. Man nimmt in Äther auf, wäscht neutral und destilliert den Äther ab. Beim Erkalten erstarrt der braune Rückstand, der aus Methanol umkristallisiert wird. Man erhält 7,9 g (9o % d.Th.) feine, farblose Kristalle vom Schmp. 96-97°. Zur Analyse wird noch zweimal aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 97-98,5°.

4,894 mg Subst.	12,735 mg CO_2		2,69o mg H_2O
1o,1o1 mg Subst.	6,61o mg $BaSO_4$		
$C_{21}H_{22}O_3S$ (354,4)	Ber. C 71,19	H 6,2o	S 9,o2
	Gef. C 71,o9	H 6,15	S 8,99

$\Delta^{1(1')}$-2-Methyl-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin (XLVIIIa)

a) In eine Suspension von 2,5 g $LiAlH_4$ in 1oo ccm absol. Tetrahydrofuran läßt man eine Lösung von 5 g LII in 5o ccm absol. Tetrahydrofuran unter Rühren langsam tropfen; anschließend wird 15 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung geschieht analog XXVa. Das erhaltene Öl ist schwach gelb gefärbt und hat den $Sdp._{0,1}$ 1oo-114°. Ausb. 2,8 g (3o% d.Th.). Da die Substanz noch Spuren von Halogen aufweist, wird für die Analyse eine kleine Probe über Natrium destilliert; $Sdp._{0,1}$ 86-87°.

4,o36 mg Subst.	13,475 mg CO_2	3,1oo mg H_2O
$C_{14}H_{16}$ (184,3)	Ber. C 91,25	H 8,75
	Gef. C 91,15	H 8,6o

b) In eine Suspension von 1 g $LiAlH_4$ in 1oo ccm absol. Di-n-butyläther werden unter Rühren 6 g XLVIa eingetragen. Das Ölbad wird hierauf vorsichtig auf 1oo° geheizt, wobei die Reaktion einsetzt. Man entfernt das Ölbad, läßt die Reaktion abklingen und heizt anschließend das Ölbad bis 13o-135°. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 3-4 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung geschieht analog XXVa. Das erhaltene Öl wird im Hochvakuum destilliert.
$Sdp._{0,1}$ 86-87°; Ausb. 2,3 g (75% d.Th.).

Pikrat des 1.2-Cyclopenteno-naphthalins

5oo mg LIIIa werden mit 15o mg 3o-proz. Pd/C vermischt und in einem 25-ccm-Spitzkolben mit aufgesetztem Steigrohr im KNO_3-Bad auf 32o-33o° erhitzt. Nach 1 Stde. ist die Decarboxylierung und Dehydrierung beendet. Das Reaktionsgemisch wird in Benzol gelöst, vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Man erhält 35o mg (9o% d.Th.) petroleumartig riechende Flüssigkeit, die in 2 ccm Äthanol gelöst und mit 2 ccm einer kaltgesättigten äthanolischen Pikrinsäurelösung aufgekocht wird. Beim Erkalten kristallisieren rotbraune Nadeln aus, die abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert werden.
Schmp. 1o8-1o9° (Lit. [49]: Schmp. 11o°).

5,142 mg Subst.	1o,865 mg CO_2	1,93o mg H_2O
3,176 mg Subst.	o,3o7 ccm N_2	27°/716 mm

$C_{19}H_{15}N_3O_7$ (397,3)	Ber. C 57,43	H 3,81	N 1o,58
	Gef. C 57,66	H 4,2o	N 1o,36

2-Methyl-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin (La)

1 g XLVIIIa wird in 5o ccm absol. Äthanol gelöst, mit 1oo mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge ist nach kurzer Zeit beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel ab. Der ölige Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum destilliert; $Sdp._{1o}$ 141-142°.

4,639 mg Subst.	15,235 mg CO_2	3,71o mg H_2O
$C_{14}H_{18}$ (186,3)	Ber. C 9o,26	H 9,74
	Gef. C 89,62	H 8,95

Siehe Seite 33

$\Delta^{4(4a)}$-1oa-Hydroxymethyl-1.2.3.9.1o.1oa-hexahydrophenanthren-tosylat (XLVIIa)

1o g XLIIa werden in 5o ccm trockenem Pyridin gelöst und unter Umschütteln und Eiskühlung zu 9,3 g p-Toluolsulfosäurechlorid in 3o ccm trockenem Pyridin getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgut 2o Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Es scheiden sich feine Kristalle von Pyridinhydrochlorid ab. Anschließend gießt man auf 2o ccm konz. Schwefelsäure und 2oo g zerkleinertes Eis, wobei ein zähes Öl ausfällt. Man nimmt in Äther auf, wäscht neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert den Äther ab. Beim Erkalten erstarrt der schwach braun gefärbte Rückstand, der aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 13 g (84% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 1oo-1o1,5°.

$\Delta^{4(4a)}$-1oa-Methyl-1.2.3.9.1o.1oa-hexahydrophenanthren (XLIXa)

In eine Suspension von 2 g $LiAlH_4$ in 25o ccm absol. Di-n-butyläther werden unter Rühren 11 g XLVIIa eingetragen. Das Ölbad wird hierauf vorsichtig auf 1oo° geheizt, wobei die Reaktion einsetzt. Man entfernt das Ölbad, läßt die Reaktion abklingen und heizt anschließend das Bad bis 13o-135°. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 3-4 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung geschieht analog XXVa. Das erhaltene Öl wird im Wasserstrahlvakuum destilliert.
$Sdp._{1o}$ 161,5-162°; Ausb. 5 g (82% d.Th.) farbloses Öl.

4,6o3 mg Subst.	15,24o mg CO_2	3,74o mg H_2O
$C_{15}H_{18}$ (198,3)	Ber. C 9o,85	H 9,19
	Gef. C 9o,36	H 9,o9

1oa-Methyl-1.2.3.4.4a.9.1o.1oa-octahydrophenanthren (LIa)

2 g XLIXa werden in 1oo ccm absol. Äthanol gelöst, mit 2oo mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der berechneten Wasserstoffmenge ist nach kurzer Zeit beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel ab. Der ölige Rückstand wird im Wasserstrahlvakuum destilliert; $Sdp._{1o}$ 142°.

4,676 mg Subst.	15,345 mg CO_2	4,o9o mg H_2O
$C_{15}H_{2o}$ (2oo,3)	Ber. C 89,94	H 1o,o6
	Gef. C 89,58	H 9,77

Phenanthren (LVIa)

500 mg LIVa werden mit 150 mg 30-proz. Pd/C bei 320-330° im KNO_3-Bad 20 Min. lang erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Benzol gelöst, vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Es bleibt ein festes Produkt zurück, das nach dem Umkristallisieren aus Methanol bei 99,5-100° schmilzt (Lit. [50]: Schmp. 99-100°); Ausb. 345 mg (89% d.Th.).

4,516 mg Subst.	15,615 mg CO_2	2,270 mg H_2O
$C_{14}H_{10}$ (178,2)	Ber. C 94,34	H 5,66
	Gef. C 94,40	H 5,63

$\Delta^{1(1')}$-2-Hydroxymethyl-6-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-tosylat (XLVIb)

1 0 g XLIIb werden in 120 ccm trockenem Pyridin gelöst und unter Schütteln und Eiskühlung zu 11.4 g p-Toluolsulfosäurechlorid in 20 ccm trockenem Pyridin getropft. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgut weitere 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend gießt man auf 25 ccm konz. Schwefelsäure und 200 g zerkleinertes Eis, wobei eine halbkristalline Substanz ausfällt. Man nimmt in Äther/Benzol (1:1) auf, wäscht neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Beim Anreiben des zähen Rückstandes mit etwas Methanol tritt Kristallisation ein. Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 114-115° (Zers.); Ausb. 9 g (54% d.Th.).

---

50) R.Meyer u. A.Tanzen, Ber.dtsch.chem.Ges. 46,3193(1913)

3,1oo mg Subst.	7,8oo mg CO_2	1,76o mg H_2O
$C_{22}H_{24}O_4S$ (384,5)	Ber. C 68,72	H 6,28
	Gef. C 68,67	H 6,35

$\Delta^{1(1')}$-2-Methyl-6-methoxy-1.2-cyclopenteno-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (XLVIIIb)

In eine Suspension von 2 g $LiAlH_4$ in 2oo ccm absol. Di-n-butyläther werden unter Rühren 8 g XLVIb eingetragen. Das Ölbad wird hierauf vorsichtig auf 1oo° geheizt, wobei die Reaktion einsetzt. Man entfernt das Ölbad, läßt die Reaktion abklingen und heizt anschließend auf 13o-135°. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 3-4 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung geschieht analog XXVa. Das erhaltene Öl wird im Hochvakuum destilliert.
Ausb. 3 g (68% d.Th.) farbloses Öl vom Sdp.$_{0,05}$ 12o-121°.

4,668 mg Subst.	14,29o mg CO_2	3,48o mg H_2O
$C_{15}H_{18}O$ (214,3)	Ber. C 84,o7	H 8,48
	Gef. C 83,56	H 8,34

2-Methyl-6-methoxy-1.2-cyclopentano-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (Lb)

2,3 g XLVIIIb werden in 7o ccm absolutem Aethanol gelöst, mit 5oo mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff ist nach kurzer Zeit

beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel ab. Der ölige Rückstand wird im Hochvakuum destilliert; Sdp.$_{0,1}$ 118-119,5°.

4,706 mg Subst.	14,305 mg CO_2	3,760 mg H_2O
$C_{15}H_{20}O$ (216,3)	Ber. C 83,28	H 9,32
	Gef. C 82,98	H 8,94

4$^{5(5a)}$-2-Methoxy-8a-hydroxymethyl-6.7.8.8a.9.10-hexahydro-phenanthren-tosylat (XLVIIb)

2 g XLIIIb werden in 20 ccm trockenem Pyridin gelöst, und unter Umschütteln und Eiskühlung zu 2,5 g p-Toluolsulfonsäurechlorid in 20 ccm trockenem Pyridin getroft. Nach beendeter Zugabe läßt man das Reaktionsgut 20 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend gießt man auf 20 ccm konz. Schwefelsäure und 200 g zerkleinertes Eis und läßt die fast kristalline Substanz etwa 12 Stdn. stehen; man zerreibt die groben Kristalle gut, saugt sie ab und trocknet sie bei 50°/10 mm.
Aus Äthanol - 2,5 g (80% d.Th.) - schmelzen die farblosen Nadeln bei 114-115°.

5,098 mg Subst.	12,950 mg CO_2		3,020 mg H_2O
19641 mg Subst.	6,300 mg $BaSO_4$		
$C_{23}H_{26}O_4S$ (398,5)	Ber. C 69,31	H 6,57	S 8,04
	Gef. C 69,30	H 6,63	S 8,13

$\Delta^{5(5a)}$-2-Methoxy-8a-methyl-6.7.8.8a.9.1o-hexahydrophenanthren (XLIXb)

In eine Suspension von 2 g $LiAlH_4$ in 25o ccm absol. Di-n-butyläther werden unter Rühren 1o,5 g XLVIIb eingetragen. Das Ölbad wird hierauf vorsichtig auf 1oo° geheizt, wobei die Reaktion einsetzt. Man entfernt das Ölbad, läßt die Reaktion abklingen und heizt anschließend auf 13o-135°. Die Reaktionsmischung wird bei dieser Temperatur 3-4 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung geschieht analog XXVa. Das erhaltene Öl wird im Hochvakuum destilliert; farbloses Öl vom $Sdp._{0,05}$ 13o-132°. Ausb. 5g (83% d.Th.).

4,334 mg Subst.	13,355 mg CO_2	3,35o mg H_2O
$C_{16}H_{2o}O$ (228,3)	Ber. C 84,16	H 8,83
	Gef. C 84,o9	H 8,65

2-Methoxy-8a-methyl-5a.5.6.7.8.8a.9.1o-octahydrophenanthren (LIb)

2,28 g XLIXb werden in 7o ccm absol. Äthanol gelöst, mit 2oo mg 3o-proz. Pd/C versehen und in einer Schüttelente bei Raumtemperatur hydriert. Die Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoff ist nach kurzer Zeit beendet. Dann filtriert man vom Katalysator ab, wäscht mit wenig Äthanol nach und destilliert das Lösungsmittel ab. Der ölige Rückstand wird im Hochvakuum destilliert; $Sdp._{0,05}$ 137-139°.

4,6oo mg Subst.	14,o6o mg CO_2	3,84o mg H_2O
$C_{16}H_{22}O$ (23o,3)	Ber. C 83,43	H 9,63
	Gef. C 83,45	H 9,34

Lebenslauf

Am 20.5.1933 wurde ich als sechster Sohn des Landwirts Eduard Ruchlak und seiner Ehefrau Marie, geb. Schaller, zu Teresovka/Galizien geboren.
1940 zogen meine Eltern und ich nach Haselbach, Kr.Bielitz Oberschlesien und ich besuchte dort 4 Jahre die Volksschule.
Den 18.1.1945 mußten wir flüchten und kamen nach Braunau a.Inn, wo ich 1 Jahr lang die Hauptschule besuchte.
1946 zogen wir nach Asten, Kr.Laufen Obb. und ich trat in die Oberschule in Burghausen ein.Dort legte ich am 17.7.1953 die Reifeprüfung ab.
Vom 3.9.1953 bis 23.10.1954 arbeitete ich als Werkstudent in der Anorgana Gendorf.
Den 27.10.1954 begann ich an der Friedrich-Alexander-Universität in Erlangen mit dem Studium der Chemie.
Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung legte ich im Juli 1957, die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Februar 1959 ab.

GEDRUCKT BEI LUDWIG MÜLLER ERLANGEN